

Trabajo Fin de Grado

ELIMINACIÓN DE LINDANO DEL AGUA MEDIANTE
PROCESOS DE ADSORCIÓN SOBRE MATERIALES
CARBONOSOS

REMOVAL OF LINDANE FROM WATER BY
ADSOPRTION PROCESSES ON CARBON MATERIALS

Autora

Verónica López Gómez

Directores

Nieves Latorre Sierra

Antonio Monzón Bescós

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

2020

Resumen

La contaminación por el uso de pesticidas se ha convertido en un problema global que afecta tanto al medio ambiente como a la salud de las personas. Concretamente, el lindano es un plaguicida organoclorado utilizado ampliamente en la agricultura durante la segunda mitad del siglo XX. Numerosos estudios han determinado su potencial cancerígeno, persistente y bioacumulable en los organismos, por lo que su uso ha quedado restringido en Europa desde 2008. A pesar de frenar su uso en la actualidad, la contaminación derivada de su producción y aplicación todavía persiste en algunas zonas, por lo que es necesario desarrollar técnicas de eliminación y tratamiento de este compuesto y sus residuos. Actualmente se están estudiando nuevos métodos que lo eliminen, siendo uno de ellos la adsorción del compuesto mediante materiales carbonosos con elevada superficie interna y porosidad. Durante los últimos años el carbón activo ha sido el material más utilizado debido a sus características texturales y adsorbentes, aunque los materiales grafiticos pueden suponer una buena alternativa que reduzca los costes y mantenga un grado óptimo de adsorción, pudiendo aplicarse tratamientos previos (exfoliación) para aumentar la eficiencia. En este informe se han estudiado cuatro materiales carbonosos (un carbón activo y tres grafitos, uno de ellos con un tratamiento previo), que han sido caracterizados a partir Espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), isoterma de adsorción de nitrógeno, microscopía SEM con EDX y TEM. Se han estudiado las isothermas de adsorción y la cinética del proceso a temperatura ambiente para cada material de forma experimental, mostrando que el carbón activo presenta una adsorción más efectiva, aunque dependiendo de sus características los grafitos también pueden adsorber el lindano de forma óptima.

Palabras clave

Adsorción, carbón activo, materiales grafiticos, γ -HCH , isoterma, cinética

Abstract

Pollution from pesticide use has become a global problem that affects both the environment and people's health. Specifically, lindane is an organochlorine pesticide widely that has been used in agriculture during the second half of the 20th century. A lot of studies have determined this pesticide is carcinogenic, persistent and bioaccumulative in organisms, which is why its use has been restricted in Europe since 2008. Despite curbing its use at present, the pollution derived from its production and application still persist in some areas. Therefore, it is necessary to develop techniques for the removal and treatment of this compound and its wastes. New methods to eliminate it are currently being studied, one of them is the adsorption of the compound using carbonaceous materials with a high internal surface and porosity. During the last years, activated carbon has been the most used material due to its textural and adsorbent characteristics, although graphitic materials can be a good alternative that could reduce costs and maintain an optimal level of adsorption, and previous treatments (exfoliation) can be applied to increase its efficiency. In this report, four carbonaceous materials have been studied (one activated carbon and three graphites, one of them with a previous treatment), which have been characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption isotherm, microscopy SEM and TEM. The adsorption isotherms and the kinetics of the process at room temperature for each material have been studied experimentally, showing that activated carbon has a more effective adsorption, although depending on its characteristics, graphites can also adsorb lindane optimally.

Keywords

Adsorption, activated carbon, graphitic materials, γ -HCH, isotherm, kinetics

Contenido

1. Introducción.....	9
1.1 Lindano	9
1.1.1 Caracterización.....	9
1.1.2 Propiedades físico-químicas	10
1.1.4 Producción y usos.....	15
1.1.5 Situación actual y legislación vigente.	18
1.1.6 Problemática del lindano en Aragón	19
1.2 Proceso de adsorción	22
1.2.1 Factores influyentes en el proceso de adsorción en fase líquida	23
1.2.2 Equilibrio de adsorción	26
1.2.3 Isotermas de adsorción	28
1.2.4 Cinética de adsorción.	30
1.2.5 Materiales adsorbentes. Sólidos carbonosos	32
2. Objetivos.....	34
3. Material y Métodos.....	35
3.1 Materiales y equipos	35
3.1.1 Lindano	35
3.1.2 Materiales adsorbentes.....	35
3.2.1 Cromatógrafo HPLC	36
3.2.2 Instrumental y reactivos	36
3.2 Caracterización textural y estructural de los materiales adsorbentes.....	37
3.2.1 Isoterma de adsorción de N ₂ (método BET).....	37
3.2.2 Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	38
3.2.3 Espectroscopía Raman.....	39
3.2.4 Difracción de Rayos X (XRD).....	41

3.2.5 Microscopía SEM y EDX	43
3.2.6 Microscopía TEM	44
3.4 Procedimiento experimental	45
3.4.1 Tratamiento previo de los materiales adsorbentes	45
3.4.2 Ensayos de las isotermas de adsorción	46
3.4.3 Ensayos cinéticos de adsorción	54
3.5 Obtención de los resultados	56
3.5.1 Isotermas de adsorción. Modelado matemático.	56
3.5.2 Cinética de adsorción. Modelado matemático	62
4. Resultados y discusión	65
4.1 Caracterización de los materiales carbonosos.....	65
4.1.1 Isoterma de adsorción de N ₂ (método BET).....	65
4.1.2 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA -aire)	69
4.1.3 Espectroscopía Raman.....	73
4.1.4 Difracción de Rayos X (XRD).....	77
4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	79
4.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX.....	81
4.2 Isotermas de adsorción	86
4.3 Cinética de adsorción	96
5. Conclusiones	101
6. Bibliografía.....	102
7. ANEXOS	107
ANEXO I Clasificación de isotermas recomendada por la IUPAC y añadidos.	107
ANEXO II Espectro Raman característico de una muestra de grafito	109
ANEXO III. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de <i>Filtracarb</i>	110
ANEXO IV. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de <i>Asbury</i>	112

ANEXO V. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de <i>G-TOP-D1</i>	114
ANEXO VI. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de <i>UF4</i>	116
ANEXO VI. Datos cinéticos obtenidos para <i>Filtracarb</i>	118
ANEXO VII. Datos cinéticos obtenidos para <i>Asbury</i>	119
ANEXO VIII. Datos cinéticos obtenidos para <i>G-TOP-D1</i>	120
ANEXO IX. Datos cinéticos obtenidos para <i>UF4</i>	121
ANEXO X. Ficha técnica del grafito <i>Asbury</i>	122
ANEXO XI. Ficha técnica del grafito <i>UF4</i>	123

1. Introducción

1.1 Lindano

1.1.1 Caracterización

Se conoce comúnmente como lindano al compuesto organoclorado utilizado como pesticida en el sector agrícola durante la segunda mitad del siglo XX. Químicamente, se trata del isómero gamma del hexaclorociclohexano (abreviado, γ -HCH) y se presenta a temperatura ambiente como un sólido cristalino blanco e inodoro. A continuación se presenta una tabla con las características químicas principales de este compuesto.

Nombre común	Lindano
Nombre químico	1,2,3,4,5,6 hexacloro ciclohexano, isómero γ
Fórmula química	$C_6H_6Cl_6$
Registro CAS No.	58-89-9
Peso molecular	290.83
Punto de fusión	112.5 °C
Punto de ebullición	323. 4 °C
Solubilidad en agua (25°C)	7.52 mg/L
Presión de vapor (25°C)	$5.3 \pm 1.4 \times 10^{-3}$ Pa
Coeficientes de partición:	
Log K_{ow}	3.3, 3.61
Log K_{oc}	3.0, 3.57
Factor de bioacumulación:	
Grasa humana	19 \pm 9
Organismos marinos	2.5 \pm 0.4

Figura 1. Características químicas del lindano. (Sang et al., 1999)

Las características que presenta este compuesto vienen determinadas por la naturaleza química del hexaclorociclohexano (HCH). Este surge de la cloración del benceno y puede presentar cinco formas isométricas diferentes que varían en función de la orientación de los átomos de cloro alrededor del ciclohexano. Como consecuencia de estas variaciones espaciales, las propiedades y características químicas de los isómeros varían considerablemente. Concretamente, el lindano es el único isómero que presenta propiedades insecticidas, por lo que ha sido el más utilizado en la eliminación y el control de plagas.

A continuación se muestran los cinco isómeros que puede presentar el hexaclorociclohexano (HCH) y su variación en el plano tridimensional. Como se aprecia en la imagen, el anillo de HCH permanece en la misma posición y son los átomos de Cl los que modifican la estructura molecular cambiando sus posiciones.

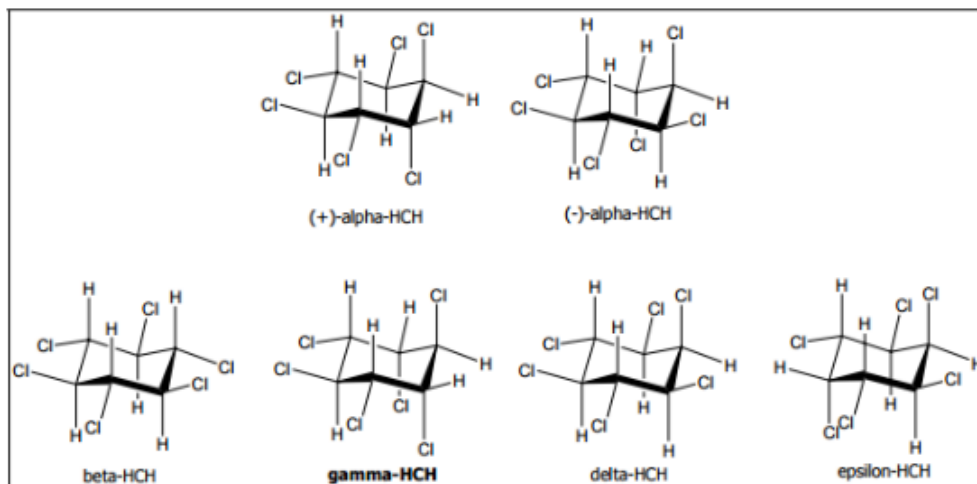


Figura 2. Representación de los distintos isómeros del Hexaclorociclohexano (HCH). (IHPA, 2006)

1.1.2 Propiedades físico-químicas

Debido a las características químicas descritas anteriormente, el lindano presenta los rasgos de los plaguicidas organoclorados: es altamente persistente, presenta alta volatilización y dispersión en el ambiente, es tóxico y posee un elevado factor de bioacumulación en tejidos lipídicos (IHPA, 2006).

A continuación se exponen los principales factores a tener en cuenta a la hora de valorar la peligrosidad del lindano como compuesto contaminante.

1.1.2.1 Persistencia

El lindano es un compuesto que persiste de forma considerable en el medio, pudiendo variar su vida media entre unos pocos días y años. Puede mantenerse inalterado durante largos periodos de tiempo tanto en el medio como en los tejidos de los organismos. Los procesos de degradación como la hidrólisis pueden darse en aguas neutras o alcalinas ($\text{pH} > 7$), aunque este mecanismo no resulta muy significativo.

Puede degradarse en la atmósfera reaccionando con radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente (Brubaker, W., 1998). Debido a esto, en lugares donde los radicales hidroxilo se presentan en baja cantidad, la persistencia del lindano aumenta.

considerablemente. Este compuesto no absorbe luz a una longitud de onda mayor de 290 nm, por lo que la fotólisis directa no es un factor significativo en su degradación.

Por otra parte, la fotólisis en presencia de luz ultravioleta (<400 nm) en la superficie del suelo sí puede darse (desclorinación del lindano). También es degradado muy lentamente por algas, hongos y bacterias, sobre todo en condiciones anaerobias, dando como resultado pentaclorociclohexano, 1,2,4-triclorobenceno y 1,2,3-triclorobenceno (Environmental Protection Agency, EPA, 2006). Su vida media es de aproximadamente 3 años dependiendo de las características climatológicas y litológicas de la zona. Además, su vida media en el aire es de 96 días (Brubaker, 1998) y esto favorece su capacidad de desplazarse por más tiempo en la atmósfera.

Es muy estable en agua tanto dulce como salada y desaparece por procesos secundarios como la adsorción a sedimentos, el metabolismo microbiano y la adsorción en peces a través de las branquias, piel y alimento. En cuanto al agua, persiste entre 3 y 30 días en ríos, de 30 a 300 días en lagos y más de 300 días en acuíferos subterráneos (Zoeteman et al. 1980). Algunos valores de semidesintegración calculados para el lindano son: 11 años con pH 8 y 20° C en agua marina, 42 años con pH 7,6 y 5°C en el lago Huron y 110 años con pH 8 y 0°C en el océano Ártico (EPA, 2006).

1.1.2.2 Movilidad y dispersión

Una vez liberado al medio, el lindano puede encontrarse en todos los compartimentos medioambientales. Comparado con otros plaguicidas organoclorados, el lindano es más soluble en agua y generalmente más volátil, por lo que su propagación se ve favorecida. A pesar de ello, su solubilidad sigue siendo reducida (7,52 mg/L) por lo que en el medio acuático tiende a adherirse a partículas sólidas antes que a diluirse en el agua. Numerosos estudios han determinado que la evaporación procedente del agua y el suelo húmedo es el proceso más importante en la distribución ambiental del lindano (United States Environmental Protection Agency, USEPA, 2006).

Además, su movilidad en los sistemas terrestres está limitada por su elevada afinidad a la materia orgánica, por lo que en suelos con alto contenido en materia orgánica el lindano quedará retenido y su movilidad se verá reducida considerablemente. Por otra parte, en zonas con excesiva precipitación o humedad puede filtrarse hacia los horizontes inferiores del suelo con facilidad, afectando también a las aguas subterráneas. La movilidad del lindano está muy influenciada por el contenido en agua del suelo y por la temperatura.

Debido a que su presión de vapor es relativamente alta, puede transportarse en la atmósfera a largas distancias. Muchos estudios han encontrado residuos de lindano y de otros isómeros en el Ártico, el pacífico occidental y la Antártida, lugares en los que nunca se ha utilizado esta sustancia, por lo que su dispersión es muy elevada (Vijgen, 2006).

Los isómeros del HCH, incluido el lindano, están sujetos a una “destilación mundial”, en la que los climas cálidos a latitudes más bajas favorecen la evaporación a la atmósfera donde las sustancias químicas pueden ser transportadas a latitudes más altas. En las latitudes altas, las temperaturas frías favorecen la deposición atmosférica en aguas y suelos (Walker et al., 1999).

1.1.2.3 Bioacumulación

Debido a su elevada solubilidad en lípidos, el lindano puede bioacumularse en los tejidos grasos de los organismos e introducirse fácilmente en las cadenas tróficas. Se bioacumula significativamente en los animales, tanto acuáticos como terrestres (microorganismos, invertebrados, aves, peces y mamíferos) y se magnifica a lo largo de la cadena trófica.

Un estudio realizado con ratas en laboratorio determinó que la vida media del lindano presente en la grasa de los roedores antes de su degradación fue de 7 días en las hembras y 2 días en los machos (Elika, 2012). Por ello puede decirse que se trata de un compuesto acumulable en los organismos, y además afecta más a los animales marinos que a los terrestres. También puede ser absorbido por las plantas a través de la aplicación directa, el agua o los vapores. Sus residuos se almacenan y persisten en las plantas ricas en lípidos, sobre todo en las raíces y en pequeña proporción en tallos, hojas y frutos (INECC, 1980).

Por otra parte, diversos estudios han determinado que, aunque el lindano puede bioconcentrarse rápidamente, los procesos de biotransformación, depuración y eliminación de la sustancia son relativamente rápidos una vez se ha eliminado la exposición al pesticida (WHO, 1991).

1.1.2.4 Toxicidad

Todos los isómeros de HCH son tóxicos por inhalación, a través de la piel y por ingestión. Según un informe de Naciones Unidas, esta sustancia causa daños en el hígado, el sistema inmunológico y sobre la reproducción, efectos adversos en el desarrollo (crecimiento o reducción de niveles de testosterona) y genotoxicidad (daños en el ADN).

Con respecto a su capacidad cancerígena, durante años el lindano fue clasificado por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) dentro del grupo 2B como “posible carcinógeno” (ver figura 3). Sin embargo recientemente esta misma agencia dependiente de la OMS indicó que había decidido clasificar al lindano como "cancerígeno para los humanos" en el Grupo 1, debido a las evidencias cancerígenas más recientes.

	GRUPO	EVIDENCIA
1	Agente cancerígeno	Suficiente (personas)
2A	Probablemente cancerígeno	Limitada (personas), Suficiente (animales)
2B	Posiblemente cancerígeno	Limitada o inadecuada (personas), Suficiente (animales)
3	No clasificable en cuanto a sus efectos cancerígenos	Inadecuada (personas), Inadecuada o limitada (animales)
4	Probablemente no cancerígeno	Evidencias indicativas de ausencia de actividad cancerígena en personas y animales

Figura 3. Clasificación de potencial cancerígeno de sustancias tóxicas (IARC)

Se ha demostrado que la exposición al lindano puede causar efectos graves para la salud a corto y largo plazo. En mamíferos, la intoxicación aguda por lindano puede causar disfunción respiratoria, temblores generalizados, hipersalivación y convulsiones, y puede conducir a la muerte en casos extremos; mientras que las exposiciones crónicas se han relacionado con daños renales y hepáticos y efectos adversos sobre los sistemas reproductivo, inmune, endócrino y nervioso (Caicedo et al., 2011; Salam y Das, 2012). También se ha reportado como potencial carcinogénico, teratogénico, genotóxico y mutagénico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 2011).

Por vía tópica el lindano da lugar en ocasiones a reacciones de dermatitis y por vía inhalatoria produce irritación ocular y de vías respiratorias. En cuanto al consumo de comida contaminada por lindano, numerosos estudios han detectado la presencia de lindano y otros pesticidas organoclorados en diferentes tipos de alimentos. Por ejemplo, se ha detectado la presencia de lindano en análisis de sangre y leche materna de personas en el Estado de Veracruz, así como en leche de consumo humano y productos lácteos por encima de los límites recomendados por la FAO (Waliszewski et al., 2000).

La vía principal de excreción del lindano es urinaria y en pequeña proporción, por las heces. Debido a su lipofilidad, puede ser excretado sin transformar a través de la leche, por lo que afecta a los recién nacidos de forma directa. Se ha descubierto que en la ciudad de Huningue, en la frontera entre Francia y Suiza, la leche tanto de procedencia bovina como

humana presentaba una elevada concentración de lindano. Se determinó que la causa de esta contaminación fue la exposición de la población a las emisiones y vertidos de la empresa Ugine-Kuhlmann, que producía lindano a poca distancia de allí (Forter, 2015). Numerosos casos de este tipo de contaminación han ido apareciendo a lo largo de los años. El más reciente ha sido documentado en el único lugar que continúa produciendo lindano en la actualidad, ubicado en India (Jit et al.2010).

En el ser humano se ha observado, en casos accidentales de envenenamiento por lindano, un alto grado de absorción del compuesto (alta concentraciones en sangre) (Vijgen, 2010). También es alterador de la función endocrina, ya que muestra efectos sobre órganos y tejidos involucrados en procesos normalmente controlados como los procesos de maduración gonádica. Además, se ha demostrado que bajas dosis de exposición por periodos crónicos influye en la aparición de cáncer de diferentes tejidos (páncreas, hígado, riñón, testículos y leucemia, entre otros). Se ha detectado la acumulación de este y otros plaguicidas organoclorados en tejidos de pacientes con problemas de párkinson, alzhéimer, demencia y otros trastornos nerviosos (Alvanja y McGregor, 2004).

En exposición continuada, EPA (Environmental Protection Agency) recomienda no sobrepasar los 0,0002 mg/L de HCH en agua destinada al consumo humano (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005). Además, OSHA (Occupational Safety and Health Administration, Estados Unidos) ha regulado los niveles de lindano en el trabajo. La cantidad máxima permitida en el aire para el ambiente de trabajo en una jornada de 8 horas en 40 horas semanales es de 0,5 mg por metro cúbico de aire.

Debido a lo anterior, la Agencia Química Europea (ECHA) ha catalogado al lindano como un agente potencialmente tóxico y bajo las siguientes frases de Riesgo:

- R20/21: Nocivo por inhalación y en contacto con la piel.
- R25: Tóxico por ingestión.
- R48/22: Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por ingestión.
- R50/53: Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
- R64: Puede perjudicar a los niños alimentados con leche materna.

1.1.4 Producción y usos

El hexaclorociclohexano fue sintetizado en 1825 por el científico inglés Michael Faraday, reconocido por sus múltiples aportaciones en el campo electromagnético además del descubrimiento de numerosos compuestos, entre ellos el benceno. Para su obtención, hizo reaccionar al benceno con átomos de cloro expuestos a la luz solar, lo que dio lugar al polvo cristalino $C_6H_6Cl_6$. Más tarde, en 1912, el químico holandés Teunis van der Linden aisló el isómero gamma de este compuesto y en 1940 se determinó que este presentaba numerosos efectos pesticidas. En 1945 comenzó su producción a gran escala bajo el nombre de lindano.

Al principio, todos los isómeros resultantes de la cloración del benceno eran incluidos en la formulación de los productos insecticidas. El compuesto producido se denomina HCH-técnico, y contiene todos los isómeros en su composición. Como se ha explicado anteriormente, el isómero gamma es el que presenta mayor toxicidad, por lo que en 1950 la industria comenzó a invertir en nuevas técnicas que separasen este isómero del resto a fin de comercializarlo en solitario y aumentar las propiedades insecticidas de los productos. A continuación se presenta un esquema del proceso de obtención del lindano en la industria.

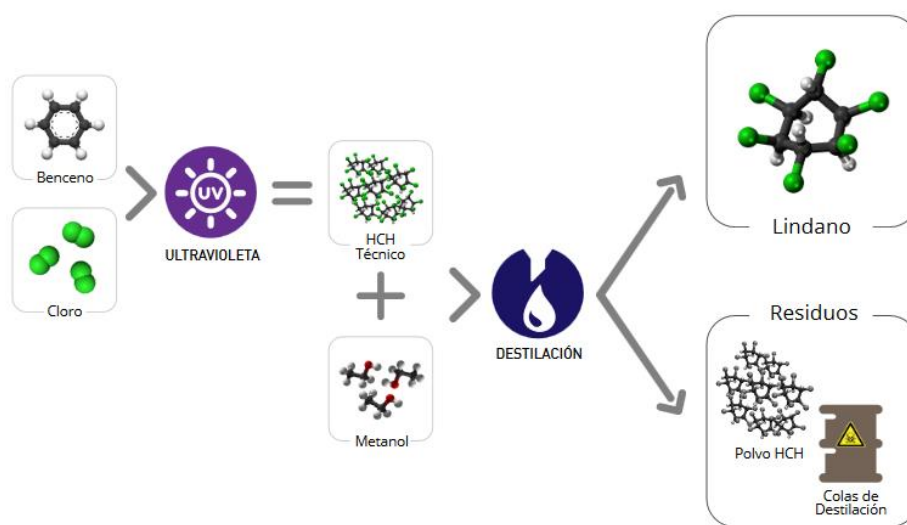


Figura 4 Proceso de producción del lindano. Fuente: Stoplindano.es

Como se observa en la imagen anterior, el HCH-técnico (con todos los isómeros) es obtenido a partir de la cloración del benceno en presencia de luz ultravioleta. Después, este compuesto debe pasar por un proceso de destilación en el que se produce una cristalización fraccionada de sus isómeros a fin de obtener lindano puro al 99%. En dicha destilación se introducen disolventes

que al evaporarse provocan que los isómeros cristalicen (precipiten) a distintas velocidades, logrando así su separación. Como resultado se obtiene un líquido denso en el que se encuentra aislado y concentrado el lindano, además de numerosos residuos formados por el resto de isómeros y las colas de destilación, ambos potencialmente tóxicos para el medio.

El rendimiento de la reacción es de un 10-15%, por lo que la producción de lindano no es eficiente. Por cada tonelada de lindano se generan entre 6 y 10 toneladas del resto de isómeros, (HCH & Pesticide Association, Asociación Internacional de HCH y Plaguicidas, IHPA, 2006) además de la cantidad proporcional de las colas de destilación.

Debido a sus propiedades, el lindano ha sido utilizado como plaguicida de amplio espectro, que actúa por contacto, tanto para fines agrícolas como para no agrícolas. El lindano se ha utilizado para el tratamiento de semillas y suelos, aplicaciones foliares, el tratamiento de árboles y madera y para luchar contra los ectoparásitos tanto en animales como en seres humanos (OMS, 1991). Se estima que desde el año 1950 hasta el 2000 el uso mundial del lindano en los campos de la agricultura, la ganadería, la forestación y la salud humana, entre otros, alcanzó aproximadamente 600.000 toneladas. Sólo en el sector agrícola, se utilizaron 435.000 toneladas en todo el mundo (Viejgen, 2006). En el siguiente gráfico se detalla la cantidad de lindano producido durante el periodo de 1950 al 2000 de forma global, clasificado por continentes.

Durante décadas, los desechos de isómeros generalmente se vertían en vertederos de basura abiertos, como campos, y en otros sitios de eliminación de residuos, ubicados en zonas cercanas a las fábricas del HCH. La cantidad total estimada de residuos alcanza los 4,8 millones de toneladas de residuos del HCH que podrían estar presentes en todo el mundo, lo cual da una idea de la magnitud del problema de contaminación ambiental.

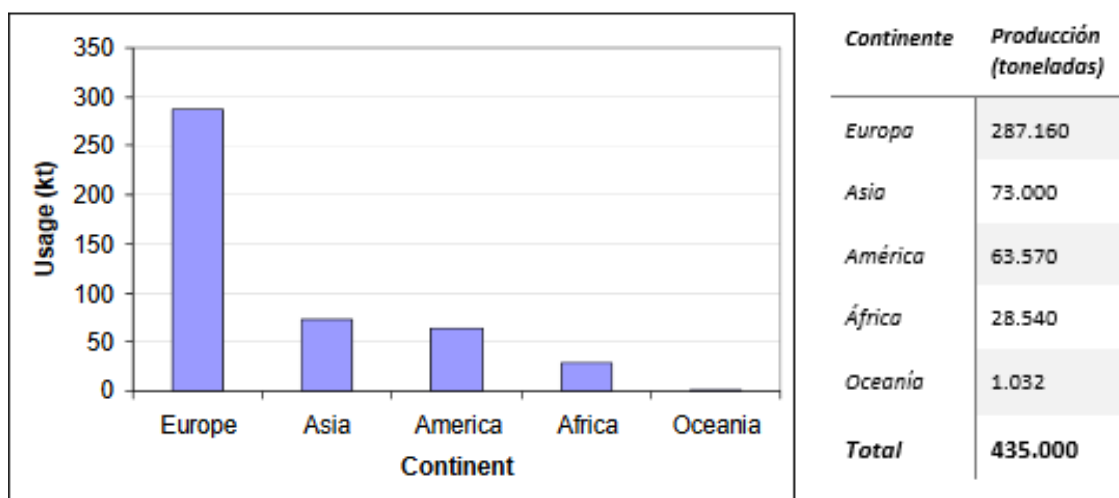


Figura 5. Cantidad de lindano producido a escala global durante el periodo 1950 al 2000 (Vijgen, 2006)

La producción de lindano alcanzó su auge en la década de los 70, momento en el que fueron apareciendo los primeros estudios que determinaron su potencial tóxico para la salud de las personas y el medio ambiente. Debido a estos hallazgos, a partir de 1990 la gran mayoría de países comenzaron a cesar la producción y a prohibirlo. En la actualidad Rumanía, India y Rusia son los únicos países del mundo que siguen produciendo lindano (Vijgen, 2006).

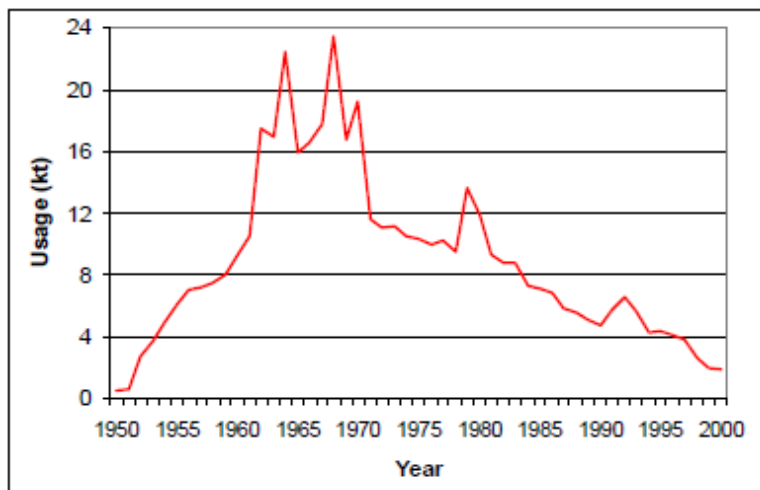


Figura 6. Uso global de lindano entre 1950 y 2000 (Vijgen, 2006)

Según la IHPA, los métodos de producción del HCH y del lindano han variado, y lo mismo ha sucedido con los métodos de destrucción o reutilización de los isómeros del HCH. Sin embargo, la mayoría de los métodos para procesar o reciclar los desechos de los isómeros del HCH han sido abandonados con el correr el tiempo y, en consecuencia, la mayoría de los productos de desecho se han descartado durante los últimos 50 años (IHPA, 2006). La industria del lindano sostiene que la tecnología de producción moderna procesa los desechos de isómeros y los convierte en TCB (triclorobenceno) y HCl (ácido clorhídrico), de modo tal que reduce o elimina la contaminación ambiental que producen estos subproductos (Crop Life, 2006).

1.1.5 Situación actual y legislación vigente.

Debido a los efectos nocivos derivados de la producción de lindano y del resto de isómeros del HCH, el uso y producción de estos compuestos comenzó a prohibirse en muchos países en los años 90. A nivel internacional, la Organización de las Naciones Unidas organizó en 2004 el Convenio de Estocolmo con el objetivo de eliminar y controlar los compuestos orgánicos persistentes (COPs) a nivel global. En dicho informe se incluyeron los tres isómeros principales del HCH (alfa, beta y gamma), lo que supuso la prohibición de la producción y el uso de estas sustancias, con algunas excepciones, en el año 2010. En la actualidad 184 países han ratificado dicho Convenio, comprometiéndose a cumplir estas medidas (Vijgen, 2019)

A nivel europeo, la regulación de estos compuestos queda establecida a partir del Reglamento (CE) 850/2004 que prohibió todos los usos del lindano sin excepción a partir de 2008. Además, la Directiva 2013/39/UE *del Parlamento Europeo y del Consejo referente a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas*, incluye al lindano en el Anexo I donde se especifica como sustancia prioritaria y peligrosa. En el Anexo II de la misma se determinan las normas de calidad ambiental, estableciendo para este compuesto una concentración media anual en las aguas superficiales de 20 ng/L y una concentración máxima de 40 ng/L.

Dicha Directiva se traspuso a la legislación española a través del Real Decreto 817/2015, del 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. En este reglamento se establece que el HCH es una sustancia prioritaria (definida como “sustancia que presenta un riesgo significativo para el medio acuático comunitario, o a través de él, incluidos los riesgos para las aguas de consumo humano y reguladas a través de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE) y peligrosa (definida como “sustancia tóxica, persistente y bioacumulable, así como otras sustancias que entrañen un riesgo análogo”). Los límites de concentración permitida en las aguas son los mismos que los establecidos en la Directiva Europea.

Cabe destacar que la legislación en materia de calidad de agua de consumo humano no presenta un límite de concentración específico para el lindano, aplicándose los límites establecidos en el Real Decreto 140/2003 que establecen un máximo de 100 ng/L para plaguicidas individuales y 500 ng/L para el total de plaguicidas presentes. A nivel regional, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) ha establecido el límite de concentración de lindano en agua de consumo humano en 0,5 µg/L, y el límite de los residuos localizados en vertederos en 50 µg/L (sumando todos los isómeros y residuos generados por su producción).

1.1.6 Problemática del lindano en Aragón

Aragón cuenta con el lugar más contaminado por lindano y sus residuos en toda Europa, constituyendo uno de los problemas medioambientales y de salud pública más importantes a todos los niveles. El foco de contaminación se encuentra ubicado en la localidad pirenaica de Sabiñánigo, donde la empresa Inquinosa se estableció a 200 metros del núcleo de población y sobre la cuenca fluvio-glaciaria del río Gállego. Desde su apertura en 1975 hasta que las autoridades ordenaron el cese de la actividad en 1988, dicha empresa generó y vertió cantidades ingentes de residuos sin ningún tipo de control o tratamiento medioambiental ni sanitario. Como consecuencia, tanto el suelo como las aguas subterráneas y superficiales del río Gállego a su paso por Sabiñánigo se encuentran contaminadas por este tipo de compuestos, afectando tanto a los sistemas ecológicos como a la población de la zona.

Durante su periodo de actividad, Inquinosa vertió los residuos procedentes de la producción de lindano a diferentes puntos cercanos, contaminándolos de forma constante y sin control. Se calcula que la cantidad de residuos producida fue de 6.800 ton/año de residuo sólido y 300-500 ton/año de residuo líquido, entre los que se cuentan tanto diversos compuestos organoclorados como los procedentes de las colas de destilación.

La empresa estuvo contaminando impunemente las aguas y los suelos de la cuenca del Gállego hasta que en 1987 la Asociación para la Defensa del Pirineo Aragonés denunció la contaminación de INQUINOSA y la situación comenzó a hacerse visible. En 1988 la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) llevó a cabo un estudio encontrando elevadas concentraciones de HCH y ese mismo año la Dirección General de Aragón ordenó el cese inmediato de la actividad. Aunque la empresa ya no produjo lindano, continuó importándolo para formular pesticidas hasta que en 1995 fue cerrada definitivamente. La fábrica cesó la actividad, pero los residuos generados han permanecido allí hasta el desarrollo de medidas de descontaminación.



Figuras 7 y 8. Situación de los residuos presentes en la fábrica INQUINOSA y en sus alrededores tras su cierre.

En la imagen continua se presenta la ubicación tanto de la empresa Inquinosa como de los vertederos que utilizó durante su actividad. Los residuos generados por Inquinosa fueron vertidos a los vertederos de Sardas y Bailín principalmente, sin control sobre su cantidad ni su composición. Estos lugares no reunían las condiciones necesarias para almacenar este tipo de residuos (carentes de impermeabilización del suelo, tratamiento de lixiviados etc.), por lo que comenzaron a filtrarse en los estratos del suelo, llegando a aguas subterráneas (se estima que ambos contienen entre 30.000 y 80.000 toneladas de residuo sólido y 2.000 toneladas de residuo líquido DNAPL). Además, los vertidos llegaron hasta las aguas del río Gállego y los residuos se fueron acumulando en los embalses presentes río abajo, llegando a alcanzar concentraciones de $1\mu\text{g/L}$ en el lecho del río.



Figura 9. Localización de la fábrica Inquinosa y de los vertederos de sus residuos en Sabiñánigo.

Debido a la gravedad de la situación, hace unos años los organismos públicos comenzaron a desarrollar planes y estrategias a fin de lograr la descontaminación de la zona y el tratamiento óptimo de los residuos acumulados. Concretamente, el Gobierno de Aragón y el Ministerio de Medio Ambiente del Gobierno de España elaboraron en 2016 el “Plan estratégico de lucha integral contra la contaminación de lindano en Aragón”, que permanece vigente en la actualidad. En dicho plan se recogen una serie de objetivos a alcanzar a corto y a largo plazo entre los que se incluyen:

Corto plazo:

- Asegurar la potabilidad de las aguas de abastecimiento en los municipios
- Impedir la llegada de contaminantes al sistema hidrológico e hidráulico
- Configurar una Hoja de Ruta dinámica consensuada por los diferentes agentes políticos, sociales, económicos y ambientales

Largo plazo:

- Completa y definitiva eliminación de los residuos.
- Descontaminación completa y recuperación de suelos y sustratos rocosos.

En los últimos años se han dado pasos muy importantes que han permitido reducir de forma considerable el grado de contaminación presente tanto en el agua como en los vertederos y zonas expuestas a lindano. Un ejemplo es el caso del vertedero de Bailín, que fue desmantelado en 2014 y en 2018 presentó unas concentraciones mucho menores de lindano (2000 ppb en 2015 frente a 500 ppb en 2018). Las escorrentías provenientes del vertedero son recogidas y depuradas antes de verterlas al barranco adyacente y de 2005 a 2018 se han estado bombeando residuos líquidos del subsuelo del vertedero hasta la superficie para su posterior tratamiento.

Además, en el marco del Plan Estratégico, el Gobierno de Aragón se fijó como objetivo para el 2021 el desmantelamiento completo de la fábrica mediante la caracterización de suelos e instalaciones, el encapsulado de los residuos del edificio y el aspirado de las instalaciones, así como diferentes ensayos de descontaminación in situ de los residuos de Inquinosa.

Por último, cabe destacar que a comienzos del año pasado se inauguró el laboratorio para la investigación del lindano en el espacio Pirenarium de Sabiñánigo. Esta ha sido una iniciativa del gobierno de Aragón como medida para la descontaminación por COPs impulsada por la Unión Europea.

1.2 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción se define como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). Consiste en la retención selectiva de uno o más componentes (adsorbatos) presentes en un gas o un líquido en la superficie de un sólido poroso (adsorbente). Este proceso de retención es muy interesante a la hora de eliminar agentes contaminantes del medio ambiente, como es el caso del presente estudio.

Las fuerzas intermoleculares que intervienen en el proceso de adsorción son similares a las fuerzas de cohesión que conforman las estructuras moleculares de un cuerpo sólido o un líquido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen los enlaces entre las partículas se encuentran compensadas en todas las direcciones, por lo que permanecen estables. Pero cuando dicha fase entra en contacto con la superficie de un sólido poroso (adsorbente), las fuerzas de cohesión se alteran debido a la presencia de componentes (adsorbatos) que interactúan con ella. Esta descompensación entre las fuerzas presentes en ambas fases (sólido-gas, sólido-líquido) genera el proceso de adsorción en la fase intermedia entre ellas.

Según la naturaleza de dichas fuerzas, la adsorción puede distinguirse en dos tipos:

Adsorción física (fisisorción): Los enlaces que se forman proceden de fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas son débiles y las moléculas no comparten ni transfieren electrones, por lo que las moléculas del adsorbato como las del adsorbente mantienen su identidad (no se establecen enlaces químicos). Debido a esto, se trata de un proceso reversible en el que pueden recuperarse los componentes por separado mediante desorción (proceso inverso a la adsorción). En este caso, el calor de adsorción es bajo. El proceso se ve favorecido a temperaturas bajas.

Adsorción química (quimisorción): Los enlaces que se forman son mucho más fuertes y se trata de un fenómeno específico. Se produce en determinadas zonas del sólido adsorbente donde las moléculas de adsorbato interaccionan compartiendo y transfiriendo electrones. Por ello, se trata de un proceso generalmente irreversible. Al darse enlaces químicos, el calor de adsorción es semejante al de las reacciones químicas que se producen. El proceso se ve favorecido a temperaturas más altas.

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos tipos de “adsorción intermedia” que no se incluyen dentro de los dos anteriores. En concreto, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que están involucradas moléculas orgánicas, se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables de adsorbato y adsorbente. Este tipo de interacciones se conocen en la bibliografía como adsorción específica, en contraste con la adsorción puramente física (Cabal Álvarez, 2009).

Además, en la adsorción en fase líquida, las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, como ocurre en el caso de la adsorción gas-sólido, sino que también aparecen interacciones adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato, lo que hace de la adsorción un proceso complejo. El conjunto de fuerzas resultante actúa sobre el adsorbato y tiende a impedir que migre y se adsorba sobre la superficie del sólido.

Por ello, para el caso de la adsorción en fase líquida, las características del disolvente y la afinidad que presenta el soluto por el mismo (solubilidad) son factores importantes a la hora de desarrollar el proceso de adsorción. A continuación se exponen los principales factores a tener en cuenta a la hora de estudiar el proceso y de elegir los componentes de forma adecuada.

1.2.1 Factores influyentes en el proceso de adsorción en fase líquida

1.2.1.1 Área superficial del sólido adsorbente

Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del sólido, mayor será la cantidad de adsorbato retenida en ella. El área superficial se define como la porción de área total que está disponible para la adsorción. Por ello, los adsorbentes son en su mayoría sólidos porosos con elevadas superficies internas, o bien con alta especificidad para la adsorción de los compuestos a adsorber (de Santiago, 1985).

En los materiales adsorbentes, la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa, sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidos en el interior del sólido. El tamaño de los poros determina el tamaño de las moléculas que puede adsorber (Carballo Suárez, 2002; Coulson & Richardson, 2002). La clasificación del tamaño de poros según la IUPAC es:

Microporos: < 2 nm

Mesoporos: 2 – 50 nm

Macroporos: 50 – 100.000 nm

Los macroporos permiten que el adsorbato penetre hasta los microporos, situados en el interior de las partículas. No obstante, dado que pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del sólido, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporos. En la superficie de los microporos existen grupos funcionales que interaccionan con las partículas de adsorbato y las retienen durante un periodo de tiempo (centros activos). En la siguiente imagen pueden diferenciarse los tipos de poros y los centros activos en los que se produce el fenómeno de adsorción:

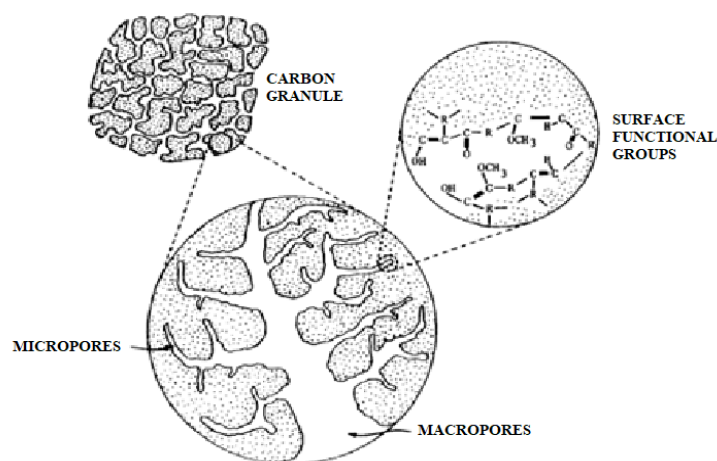


Figura 10. Características físicoquímicas de un sólido carbonoso (Weber, 1986)

1.2.1.2 Naturaleza del adsorbato

La fuerza primaria de adsorción de un soluto en disolución acuosa sobre un sólido puede ser consecuencia de la poca afinidad del soluto respecto al disolvente en que se encuentra, o de una gran afinidad del soluto por el sólido (de Santiago, 1985). En la mayor parte de los procesos de separación, la adsorción tiene lugar por la acción combinada de ambas fuerzas.

El grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente (solubilidad) es el factor más importante que determina la intensidad de la primera de las dos fuerzas. Cuanto mayor sea la atracción entre el adsorbato y el disolvente (más hidrófilo para una fase fluida líquida) más difícil será que el adsorbato se transfiera hacia una interfase para ser adsorbido. Por el contrario, un adsorbato hidrófobo tendrá más posibilidades de ser adsorbido desde una solución acuosa.

En cuanto a la afinidad del soluto por el sólido, la presencia de grupos funcionales es de gran importancia porque pueden interaccionar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica. Otro aspecto a tener en cuenta es el tamaño de la molécula de adsorbato, ya que el grado de adsorción se incrementa conforme aumenta el tamaño de la

molécula de los adsorbatos, siempre y cuando la exclusión de tamaño no impida que las moléculas de adsorbato entren en el sistema de poros. Si la molécula es demasiado grande, no podrá transportarse hasta los microporos y la adsorción no tendrá lugar. La complejidad química de las moléculas también influye, ya que en general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico en el agua disminuye cuando aumenta la longitud de la cadena (Marín, 2011).

1.2.1.3 Naturaleza del disolvente

En la adsorción en fase líquida las características químicas del disolvente influyen en gran medida en el proceso de adsorción. Para que tenga lugar la unión del adsorbato con los grupos funcionales presentes en el adsorbente, es necesario romper los enlaces potenciales que puedan darse entre el adsorbato y el disolvente. Cuanto más similares sean las polaridades del adsorbato y del disolvente, más fuertes son las fuerzas del enlace soluto-disolvente, por lo que será más difícil separarlos y permitir que la adsorción tenga lugar.

Además, el grado de tensión superficial del disolvente también es importante, ya que influye en el grado de contacto entre el sólido y el líquido. El disolvente debe entrar en contacto con los poros de la superficie del sólido, que puede ser interna o externa. Por ello, a mayor tensión superficial, mayor será la dificultad de penetración del disolvente en el sólido, ya que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del disolvente serán fuertes y dificultarán el transporte del adsorbato hasta el centro activo.

1.2.1.4 pH

El pH de la fase líquida determina el grado de disociación de las partículas en solución. Por ello, es un factor a tener en cuenta a la hora de favorecer el proceso de adsorción. El pH influye en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, así que puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra).

La variación en el pH influye en gran medida en la disponibilidad de los grupos funcionales presentes tanto en la estructura química del adsorbato como en la superficie del adsorbente.

1.2.1.5 Temperatura

La adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que el grado de adsorción tiende a incrementarse conforme desciende la temperatura. Sin embargo, la entalpía de adsorción suele ser muy baja, con lo que las variaciones en la temperatura no son muy significativas. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado que

en algunos casos (adsorción de fenoles sobre carbones muy microporosos) se produce el fenómeno contrario.

1.2.2 Equilibrio de adsorción

La adsorción es un fenómeno dinámico, por lo que las moléculas de la fase líquida o gaseosa chocan con la superficie del sólido adsorbente constantemente. Algunas de estas moléculas quedan retenidas en el sólido (adsorción) y, a su vez, algunas de las que se hayan retenido se liberan a la fase inicial de nuevo (desorción). Como resultado de estas interacciones se produce una alteración en las concentraciones de adsorbato en ambas fases (aumenta la concentración en el sólido al retener las partículas, pero disminuye cuando se liberan y viceversa).

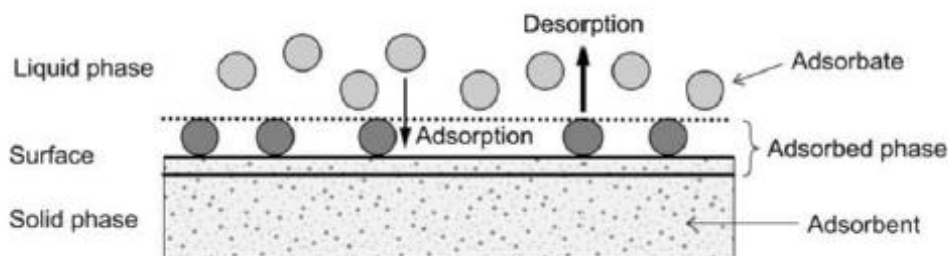


Figura 11. Esquema del fenómeno de adsorción y desorción. (Worch, 2012).

Finalmente, llega un momento en el que las velocidades de adsorción y desorción se igualan y el sólido adsorbente no puede retener más moléculas de adsorbato en su superficie, debido a que retiene la misma cantidad de adsorbato que la que libera en unidad de tiempo. Este momento se conoce como equilibrio de adsorción y varía en función de las condiciones que presente el proceso en cuestión. En el momento en que se alcanza dicho equilibrio, la concentración de adsorbato en el sólido no incrementará por mucho tiempo que se prolongue el proceso de adsorción, ni por mucho que aumente la concentración de adsorbato en el líquido.

La concentración de adsorbato en el sólido se ve incrementada en función de dos parámetros: la cantidad de adsorbato retenida en los poros del sólido y la cantidad de sólido adsorbente añadido a la solución. Por otra parte, la concentración de adsorbato en la fase líquida depende tanto de la cantidad de adsorbato que permanece en dicha fase (sin adsorber), como del volumen de la disolución.

Estudiando el equilibrio de adsorción de los sólidos porosos se puede determinar la capacidad de adsorción (q) de los mismos a través del balance de materia que debe cumplirse en todo proceso de adsorción. El balance de materia global del proceso determina que la cantidad de

adsorbato retenido en el sólido se corresponde con la diferencia entre la cantidad de adsorbato presente en la fase fluida antes de la adsorción, C_0 , y la cantidad restante de adsorbato en el líquido en el equilibrio, C_{eq} , que no ha sido adsorbido. Expresando estos valores en función de la cantidad de adsorbato, la capacidad de adsorción se puede calcular como se indica en la siguiente ecuación:

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{V(L) \cdot (C_0 - C_{eq})(\text{mg/L})}{m \text{ (g)}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Siendo:

q: Capacidad de adsorción (mg/g)

V: Volumen de la fase fluida (L)

C_0 : Concentración inicial de adsorbato (mg/L)

C_{eq} : Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)

m: Masa de adsorbente añadido a la fase fluida (g)

El equilibrio de adsorción se expresa en función de ambas concentraciones (C_0 y C_{eq}). Si se obtienen a temperatura constante, los datos cuantitativos del equilibrio pueden representarse gráficamente a través de las denominadas isothermas de adsorción.

1.2.3 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción establece una relación de equilibrio entre la concentración de un componente en la fase fluida y la concentración en la fase adsorbente a una temperatura determinada. Proporciona información de la cantidad de adsorbato que puede retener un material en función de la concentración presente en la disolución inicial a una temperatura, por lo que suelen utilizarse para caracterizar compuestos y determinar su grado de adsorbancia.

Su principal función es la determinación de la adsorción relativa de los sólidos adsorbentes. Dado que no es posible obtener el valor de la adsorción total del proceso, se puede estimar de forma experimental. Para obtener la isoterma de adsorción, basta con controlar los parámetros que la definen. Dichos parámetros son los siguientes:

- Temperatura
- Volumen de solución (fase fluida)
- Cantidad de sólido adsorbente añadido a la fase fluida
- Concentración del adsorbato en la fase fluida.

En condiciones de laboratorio, se preparan muestras en las que las variables anteriores son conocidas para así obtener diferentes resultados de equilibrio en función de las características previas de cada sistema. La representación gráfica de dichos resultados conforma una curva que puede clasificarse según su forma. En el Anexo I se describen los diferentes tipos de isotermas según la clasificación de la IUPAC, con algunos modelos adicionales (Rouquerol, 2014). La siguiente figura recoge las formas más comunes que presentan las isotermas de adsorción.

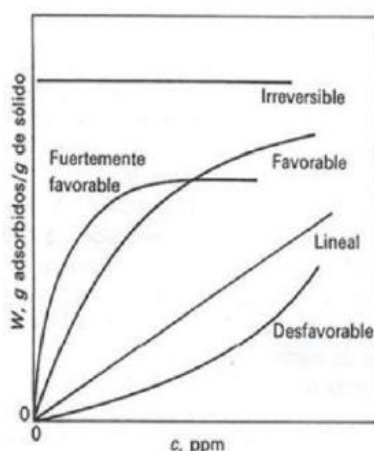


Figura 12. Formas comunes de isotermas (Marín, 2011)

En el caso de la isoterma lineal, la cantidad de componente adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isothermas convexas son favorables para el proceso de adsorción, ya que se consigue una retención elevada en el sólido para una concentración baja en el fluido. El caso límite de la isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, que se da cuando la cantidad adsorbida es independiente de la concentración presente en el fluido. Por otra parte, las isothermas cóncavas se denominan desfavorables porque se necesita una concentración elevada en el fluido para obtener cierta cantidad de adsorbato retenido en el sólido. De hecho, este tipo de isoterma es la que se genera en el proceso de desorción (liberación de adsorbato de nuevo al fluido), de forma simultánea al de adsorción.

Todas las isothermas de adsorción sufren una disminución de la cantidad de componente adsorbida al aumentar la temperatura de operación. Como ya se ha explicado anteriormente, se trata de un factor importante debido a que la solubilidad del adsorbato varía de forma proporcional a la temperatura, por lo que es de esperar que si esta aumenta, el adsorbato tenga más afinidad por la fase fluida y la velocidad de adsorción sea menor.

1.2.4 Cinética de adsorción.

Como se ha explicado previamente, el proceso de adsorción conlleva una transferencia de partículas desde una fase fluida hasta otra sólida. Este intercambio de materia no se lleva a cabo de forma inmediata, sino que existen etapas diferenciadas en las que ocurren procesos de transporte diferentes además de la adsorción. Por sus características, la velocidad a la que se desarrolla cada etapa varía de forma considerable dentro de la velocidad global de adsorción, por lo que es importante conocer la cinética del proceso a fin de aumentar su eficiencia. En un proceso de adsorción de un soluto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas:

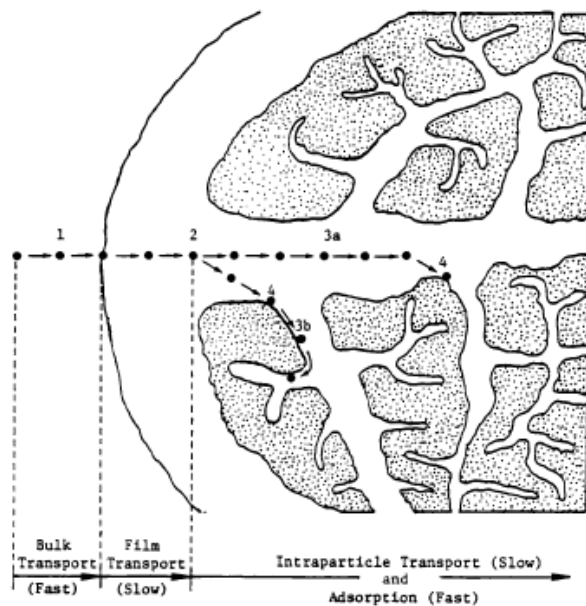


Figura 13. Procesos de transporte en la adsorción por sólidos porosos. (Weber, 1986)

- 1) Transporte del adsorbato desde la fase fluida (líquido) hasta la “capa límite hidrodinámica” (denominada film, localizada alrededor del sólido adsorbente)
- 2) Difusión externa: Transporte del adsorbato desde dicha capa hasta la superficie externa del adsorbente
- 3) Difusión interna: Transporte hacia el interior del sólido a través de la red porosa
- 4) Adsorción: Interacción energética entre las moléculas de adsorbato y la superficie de los poros internos del adsorbente (retención del adsorbato en los centros activos)

Hasta que no se alcance el estado de equilibrio, la concentración de adsorbato en la superficie externa del sólido siempre es menor que la concentración presente en el fluido debido al continuo proceso de adsorción. Como resultado, se genera un gradiente de concentración entre las fases formando una “capa límite” alrededor del sólido, de grosor δ . La diferencia entre la concentración de adsorbato en la fase fluida, C , y la concentración en la superficie externa del sólido, C_s , actúa como una fuerza conductora para la transferencia de masa a través de la capa límite. En la siguiente figura se presenta dicha capa límite (film) con el correspondiente gradiente de concentración en función del tiempo (Worch, 2012).

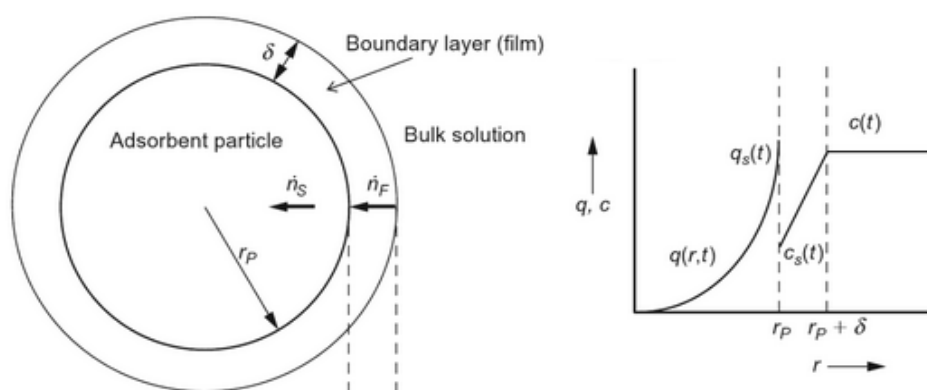


Figura 14. Perfiles de concentración con difusión en la capa límite e interna. (Worch, 2012)

Una vez que las moléculas de adsorbato llegan a la superficie externa del sólido, el gradiente de concentración en la fase sólida actúa como una fuerza que las introduce por los poros superficiales (difusión externa). Después, dichas moléculas se transportan hacia el interior a través de la red de poros conectados que presenta (difusión interna). Dentro de la misma pueden diferenciarse dos tipos:

- Difusión de poro: Difusión molecular a través del fluido que llena los poros
- Difusión superficial: Migración de las moléculas previamente adsorbidas a lo largo de las paredes del poro

Desde un punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, por eso el equilibrio se asume en este momento de forma instantánea. La velocidad de adsorción se puede ver limitada por los procesos de difusión externa e interna, los cuales pueden establecer una limitación en la velocidad (Bañón, H., 2011). El establecimiento de unas óptimas condiciones operacionales (agitación, tamaño de partícula del sólido, etc) es muy importante a la hora de evitar estas restricciones difusionales.

1.2.5 Materiales adsorbentes. Sólidos carbonosos

Todos los sólidos tienen la capacidad de adsorber partículas en su superficie en mayor o menor grado, en función de las propiedades físicas y químicas que presenten. Por ello, a la hora de llevar a cabo el proceso de adsorción de un compuesto es necesario elegir un sólido que presente unas características que favorezcan dicho proceso lo máximo posible. Entre algunas de las propiedades deseables en un adsorbente se encuentra la elevada superficie interna, fácil regeneración, bajo coste, abundancia, alta resistencia mecánica y química, etcétera.

Los adsorbentes pueden ser de origen tanto natural como sintético, y entre los más utilizados pueden destacarse los materiales carbonosos (carbón activo, materiales grafiticos y grafénicos), además de compuestos inorgánicos como el gel de sílice, arcillas y las zeolitas.

Los materiales carbonosos se han utilizado como sólidos adsorbentes desde la antigüedad, principalmente en la depuración de aguas y adsorción de gases. Entre ellos el más utilizado ha sido el carbón activo. Entre sus propiedades químicas destacan su elevada área superficial y su microporosidad elevada (Podkoscielny Nieszporrek, 2007; Figueiredo et al., 1999), por lo que se trata de un sólido capaz de adsorber multitud de compuestos tanto inorgánicos como orgánicos estableciendo enlaces con estos mediante fuerzas de van der Waals, concretamente de dispersión. Además, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos, los mesoporos y los macroporos están interconectados. Sin embargo, su regeneración es difícil y su coste elevado, por lo que han comenzado a desarrollarse nuevos adsorbentes a partir de materiales grafiticos y grafénicos.

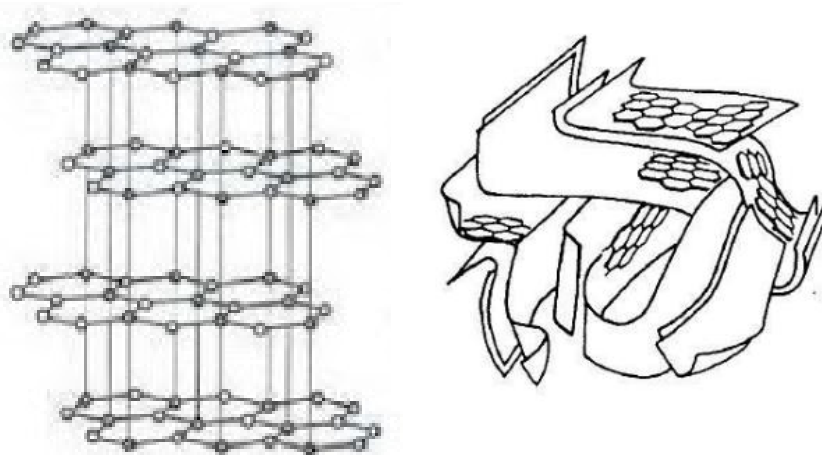


Figura 15. Estructura química del grafito (izquierda) y el carbón activo (derecha).

Como puede observarse en la figura anterior, en estos materiales los átomos de carbono se encuentran ordenados en el espacio como anillos hexagonales unidos entre sí con enlaces estables, formando capas grafénicas. La diferencia entre el carbón activo y el grafito consiste en que el grafito presenta una estructura ordenada en el espacio tridimensional, con las capas grafénicas dispuestas en paralelo a la misma distancia unas de otras, mientras que el carbón activo presenta dichas capas dispuestas aleatoriamente, aumentando la distancia entre ellas y formando más espacios e imperfecciones en su superficie (mayor porosidad).

El término “carbón activado” se refiere a carbones muy porosos producidos a partir de materiales ricos en carbono, mediante diversas formas de activación química o física (Rouquerol et al., 1999). La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) lo define como un material de carbono poroso, un carbón que ha sido sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos, antes, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades de adsorción. El proceso de preparación del carbón activado consiste en la calcinación (carbonización) del material y la activación posterior, a fin de aumentar la porosidad y la capacidad de adsorción mediante tratamientos de oxidación de los grupos funcionales en la superficie del sólido. Se realizan diferentes procedimientos de oxidación (para introducir grupos oxigenados en la superficie del carbón, por vía gaseosa) (O_2 , CO_2 , N_2O), o mediante el uso de soluciones acuosas (H_2O_2 , HCl_4 o HNO_3) (Cortés et al., 2008; Rouquerol et al., 1999; Figueredo et al., 1999).

Por otra parte, los materiales gráfiticos también pueden tratarse a fin de aumentar su capacidad de adsorción. Actualmente se están desarrollando nuevas técnicas de expansión de grafito, como la exfoliación en fase líquida que se basa en la separación de las capas grafénicas que lo conforman permitiendo así un incremento de su porosidad. Otro método consiste en la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, $NaCl$, H_2O_2 , H_2SO_4 , etanol o ácido acético, entre otras) o polímeros, lo que genera compuestos en la superficie que aumentan la distancia interlaminar. Por el momento, estudios previos indican que los grafitos expandidos presentan una buena alternativa a la hora de llevar a cabo procesos de adsorción en contraposición al carbón activo. Por ello, se están utilizando diferentes compuestos y procesos a la hora de exfoliar el grafito, a fin de encontrar el más eficiente en todos los ámbitos (medioambiental, económico, etc). En el caso del presente trabajo, se ha estudiado la eficiencia de un tratamiento de exfoliación realizado previamente a uno de los materiales gráfiticos, que se explicará en el apartado 3.3.4 *Tratamiento previo de los materiales adsorbentes*.

2. Objetivos

El objetivo general de este estudio es conocer la capacidad de adsorción de lindano en diversos materiales y nanomateriales carbonosos con diferentes propiedades texturales y estructurales.

Para ello se van a desarrollar los siguientes objetivos específicos:

- Medida experimental de las isothermas de adsorción de lindano sobre cada material.
- Medida experimental de la cinética de adsorción de lindano sobre cada material.
- Modelado matemático de las isothermas de adsorción, comparación y discriminación estadística de los modelos planteados (modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin).
- Modelado matemático de las curvas cinéticas de adsorción de lindano, comparación y discriminación estadística de los modelos planteados (modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden)
- Caracterización textural (isothermas de adsorción con N_2) y estructural (microscopía SEM y TEM, espectroscopía Raman, XRD, EDX) de los materiales adsorbentes a fin de estudiar las diferencias en sus propiedades químicas.

3. Material y Métodos

3.1 Materiales y equipos

3.1.1 Lindano

Debido a la prohibición de su uso como pesticida comercial, el lindano utilizado en este estudio proviene de la empresa de productos químicos *Sigma-Aldrich Corporation*, que produce pesticidas estándar para estos estudios. Concretamente, es lindano al 97% de pureza, marca Pestanal®, Código ID: 45548.



Figura 16. Lindano comercial utilizado.

3.1.2 Materiales adsorbentes

En este estudio se han utilizado cuatro materiales: un carbón activo proveniente de Almudévar, Huesca (denominado *Filtracarb*) y tres grafitos (denominados *Asbury*, *G-TOP-D1* y *UF4*). Los dos últimos grafitos corresponden al mismo material (marca GK®, de Alemania) antes y después de aplicar un tratamiento de exfoliación (*UF4*: antes del tratamiento y *G-TOP-D1*: ya exfoliado).

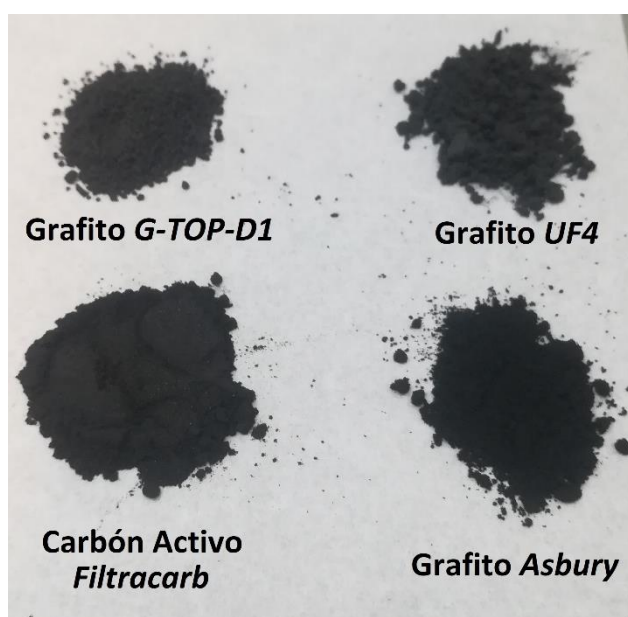


Figura 17. Muestras de los materiales adsorbentes utilizados.

La figura anterior muestra los distintos materiales carbonosos que se han utilizado en este informe. A simple vista pueden apreciarse diferencias entre ellos, como el tamaño de los granos que se agrupan. En el caso del carbón activo se presenta en forma de polvo con partículas muy pequeñas y más oscuras, en contraposición con los grafitos, que conforman unos granos de mayor tamaño. No se observan diferencias significativas entre los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*.

En los Anexos X y XI se pueden encontrar las fichas correspondientes a cada material, en las que se detalla más información de los mismos.

3.2.1 Cromatógrafo HPLC

Para los análisis cromatográficos se ha utilizado un GC-MS Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, equipado con una columna capilar TRB-50.2PONA 100% dimetilpolisiloxano (50 m x 0.20 mm (0.50 μ m espesor de la capa interna)).

3.2.2 Instrumental y reactivos

Para la preparación de las disoluciones y los procesos de adsorción se han utilizado:

- Pipetas de 10, 25 y 100 mL y micropipeta de 1000 μ L
- Matraces aforados de 500 mL, 1L, y 2L
- Vasos de precipitados de 100 mL, 500 mL, 1L, 2L y 5L
- 2 placas con calentador y agitación magnética
- Balanza digital con precisión hasta 10 μ g
- Filtros de 5 μ m de diámetro
- Jeringuillas de 10 y 30 mL
- Imanes, embudos, papel film, vidrios de reloj, guantes, etc.

Cabe destacar que se ha usado acetona para limpiar todo el instrumental, a fin de evitar interferencias en la obtención de los resultados. Los reactivos que se han utilizado han sido hexano al 98% y una disolución inicial de naftaleno de 264 ppm.

3.2 Caracterización textural y estructural de los materiales adsorbentes

3.2.1 Isotherma de adsorción de N₂ (método BET)

El estudio de la isoterma de adsorción de N₂ es la técnica más utilizada a la hora de determinar las características de los poros que conforman un material adsorbente. Se basa en la adsorción de N₂ en su punto de ebullición (T = 77 K), representando la cantidad de nitrógeno adsorbido en el sólido (mmol/g) en función de su presión relativa (p/p₀). Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron obtenidas en el departamento de Ingeniería Química y TMA de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado fue un Tristar 3000, desarrollado por Micromeritics. Antes del análisis, la muestra sólida (150-200 mg) se sometió a una etapa de desgasificación durante 8 horas a una temperatura de 200 °C con el fin de eliminar cualquier impureza adsorbida.

El grado de condensación del gas permite conocer de forma muy directa la estructura que presenta la superficie del sólido, ya que puede determinarse la cantidad del mismo que ha sido retenido en los poros. Las isothermas resultantes corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, pudiendo producirse histéresis cuando ambas isothermas (adsorción y desorción) no coinciden. Estas se han estudiado gráficamente a partir de la clasificación del tipo de isoterma recomendada por la IUPAC, incluida en el Anexo I.

A partir de estos datos se puede analizar tanto el tamaño y la distribución de los poros como el volumen y la superficie específica del sólido, calculada mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller). El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa (Zubieta, 2010).

Este método presenta limitaciones en el análisis de los microporos, por lo que el área microporosa se ha calculado mediante el método t-plot. El volumen de microporos y el diámetro medio del poro han sido calculados mediante el método DR y HK respectivamente. A partir de la isoterma de desorción se ha calculado la distribución de los poros mediante el método de B. J. H. considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar. Además, a partir del volumen de los microporos y del volumen total adsorbido se ha calculado el grado de microporosidad a partir de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Microporosidad} = \frac{\text{Volumen de microporos (cm}^3\text{/g)}}{\text{Volumen total de poros (cm}^3\text{/g)}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

3.2.2 Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

El análisis termogravimétrico registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción (Cutíño, Penedo-Medina, Giralt Ortega, 2011). En este caso, el método utilizado ha sido una termogravimetría oxidativa (en presencia de aire) y los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo TGA/SDTA 851e, de Mettler Toledo. Para controlar el flujo másico de aire suministrado al sistema se usó el controlador TS08006C1, de la misma casa comercial. La cantidad de muestra utilizada fue entre 5-10 mg y la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, alcanzándose una temperatura máxima de 1000 °C.

Los resultados obtenidos en este análisis se recogen en un termograma en el que se representa la curva termogravimétrica (TG) (expresada en % en peso), resultante de las variaciones de la masa en función de la temperatura. Esta curva puede presentarse en uno o varios tramos dependiendo de la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra, ya que cada sustancia tiene una temperatura de combustión determinada. Además, el análisis termogravimétrico puede presentarse también como curva diferencial DTG, resultado de la primera derivada de la curva termogravimétrica (TG). Esta proporciona información cuantitativa acerca de la velocidad de degradación, expresada como %Peso/min.

La caracterización inicial de las curvas obtenidas en los ensayos termogravimétricos aporta información inmediata sobre la estabilidad térmica de los materiales (Badía, J. 2007). En el caso de estudio, la estructura carbonosa que presenten los diferentes materiales determinará su estabilidad térmica, ya que la temperatura a la que combústionen variará. A continuación se representan las curvas termogravimétricas TG y DTG junto a los parámetros en estudio. Como puede observarse, las caídas de máxima pendiente de la curva TG se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva DTG.

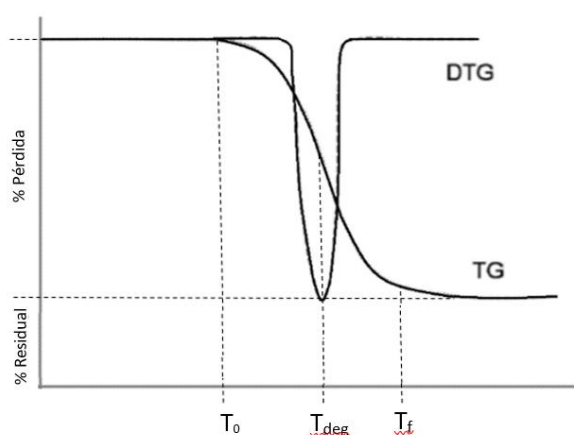


Figura 18. Representación gráfica de las curvas TG y DTG. Elaboración propia.

Siendo:

T_{deg} : Temperatura de degradación. Es el término más empleado para caracterizar y comparar materiales. Se obtiene como el pico de la curva DTG, el cual aparece cuando se da la velocidad máxima de pérdida de peso.

T_0 y T_f : Temperaturas de inicio y final de la degradación. Aportan información acerca del rango de temperaturas en el que se produce la pérdida máxima de material.

% Pérdida y % Residual: Pérdida de masa y cantidad de residuo restante, respectivamente (valores porcentuales). Determinan la medida con la que la masa ha disminuido a causa de la temperatura, así como el porcentaje de residuo (cenizas) que no se quema. Como cabe esperar, se cumple que:

$$\% \text{ Pérdida} = 100 - \% \text{ Residual} \quad (\text{Ec. 3})$$

3.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica de alta resolución que aporta información acerca de la composición química y estructural de los materiales, permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica no destructiva, ya que se realiza directamente sobre el material a analizar y no conlleva ninguna alteración de su superficie. Resulta una técnica muy efectiva en el estudio de las distintas formas alotrópicas del carbono, ya que a partir del espectro Raman se puede diferenciar sin ambigüedad entre grafito, grafeno monocapa, grafeno bicapa, grafeno con pocas capas y grafeno amorfo (Ferrari, 2007).

Este análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un sistema provoca oscilaciones en los electrones convirtiéndolos en fuentes reemisoras de radiación, es decir, en fuentes dispersoras de luz. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh, no aporta información) pero una pequeña fracción de la misma experimenta ligeros cambios frecuenciales debido a la interacción del haz de luz con la materia (dispersión Raman, aporta información de la materia con la que ha interactuado). Concretamente, la frecuencia resultante puede ser de un nivel de energía mayor (Anti-Stokes) o menor (Stokes) que la incidente, y ambas sirven para caracterizar compuestos. A continuación se presenta una imagen ilustrativa.

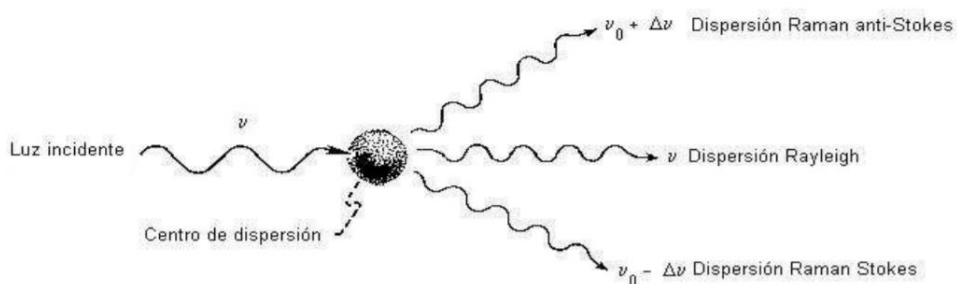


Figura 19. Representación esquemática de los tres tipos de radiación dispersada (Wiley, John, 1990).

Los resultados obtenidos son recogidos en un gráfico en el que se representa el desplazamiento Raman en función de la intensidad. Cada material presenta un espectro Raman característico, por lo que en función de las bandas que aparezcan con mayor intensidad se pueden estudiar diferentes características (grado de cristalinidad, estructura de las capas de grafeno, etc.).

Además de interpretar los espectros Raman gráficamente, se ha estudiado la relación entre las intensidades de las bandas más representativas de dichos espectros que, como se explicará en los resultados, se denominan bandas D, G y 2D. La relación entre las intensidades I_D/I_G permite conocer información acerca del grado de desorden (defectos) frente al orden que presentan las capas gráficas. Además, el cociente I_{2D}/I_G proporcionan información acerca de la regularidad de la red de carbono (Kim, J. H. et al., 2015).

Los espectros Raman fueron obtenidos en un microscopio confocal Raman Alpha 300 R, comercializado por WiTec. El microscopio dispone de cuatro láseres distintos para irradiar la muestra, con longitudes de onda que varían desde 488 nm hasta 785 nm. Todos los espectros

adquiridos para la caracterización de las diferentes muestras fueron obtenidos con el láser de 532 nm, trabajando con una potencia de 1 a 4 mW. El equipo cuenta con dos espectrómetros UHTS300, uno para la señal en el visible y otro para la señal en el infrarrojo cercano. El microscopio está montado sobre una mesa motorizada permitiendo la adquisición de imágenes Raman con una resolución adecuada.

3.2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X proporciona información estructural de la fase cristalina de un compuesto (tanto cualitativa como cuantitativa). Entre ellas destacan la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la orientación, la rugosidad, el espesor de las capas y la densidad de las películas que conforman el material en estudio.

Esta técnica analítica se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. El procedimiento consiste en emitir un haz de rayos X hacia el sólido para que interactúe con el mismo. Los rayos X son difractados por los electrones presentes en los átomos del sólido debido a que presentan una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el rayo atómico (cumplen la ley de Bragg). El haz de rayos X difractado tras la interacción con las partículas del sólido proporciona información sobre la disposición y el tipo de átomos presentes en su trayectoria. Los cristales dispersan elásticamente los haces de rayos X en determinadas direcciones y los amplifican originando un patrón de difracción. Esta dispersión se recoge en un detector a fin de medir la intensidad y la posición de los rayos X y los datos obtenidos se representan gráficamente formando los espectros de difracción.

A partir de los picos obtenidos en el espectro de difracción de la muestra, es posible conocer parámetros que aportan gran cantidad de información sobre las características cristalinas de la misma. En el caso de estudio, al tratarse de compuestos gráficos, los análisis se concentraron en el pico (002) que aparece alrededor de los 25°, dado que es el primero en aparecer y es el pico de más alta intensidad para grafito bien cristalizado (ZHANG, Zhuoxz; WANG, Qi. 2017). Algunas de dichas características son:

Distancia interlaminar al plano (d_{002}): A partir de la ley de Bragg, en función de la longitud de onda (λ) y el ángulo de difracción (θ).

$$n(\lambda) = 2d_{002} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Ec. 4})$$

Siendo:

n: Número entero

λ : Longitud de onda de los Rayos X

d: distancia entre los planos de la red cristalina

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Índice de cristalinidad (I_c): Conociendo la altura del pico 002, h_{002} , y su base, w_{002} , puede calcularse a partir de la ecuación propuesta por Landis:

$$I_c = \frac{(2 \cdot h_{002})}{w_{002}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Tamaño o espesor del cristal ($L_{c(002)}$): Calculado a partir de la ecuación de Scherrer:

$$L_{c(002)} = \frac{(k \cdot \lambda)}{(\beta_{(002)} \cdot \cos\theta)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Siendo:

k: Factor de forma (cte=0,9)

λ : Longitud de onda (Å). Varía en función del cátodo utilizado (en este caso, está compuesto de cobre con un valor de $\lambda=0,15418$ nm)

$\beta_{(002)}$: Ancho del pico d002 medido a la mitad de su altura (grados)

θ : Ángulo de difracción (2θ : Pico 002) (grados)

Tamaño del plano basal (L_a):

$$L_a = \frac{1,84 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Ec. 7})$$

Número de capas gráficas (n capas):

$$n \text{ capas} = 1 + \frac{L_{c(002)}}{d_{002}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Grado de grafización (DG): A partir del modelo matemático de Tagiri:

$$DG = \frac{(d_{002} - 3,7)}{\log\left(\frac{L_{c(002)}}{1000}\right)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

Para la elaboración de este estudio se ha utilizado un rango del ángulo 2θ de entre 5° y 90° . La temperatura de medida ha sido de 25°C y la longitud de onda elegida ha sido de $0,154 \text{ nm}$.

Los espectros de difracción fueron obtenidos en un equipo D-Max Rigaku, provisto de un ánodo rotatorio de Cu. El difractómetro opera con una tensión de 40 kV , una intensidad de 80 mA y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{Cu K}\alpha$. Los datos fueron tomados con un ángulo de barrido (2θ) entre 5 y 90° , con un paso de $0,03$ y un tiempo de $t = 1 \text{ s/paso}$.

3.2.5 Microscopía SEM y EDX

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica capaz de generar imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones presentes entre electrones y materia. La microscopía electrónica permite obtener información estructural y morfológica de la muestra. Consiste en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie a visualizar. Este haz de electrones se proyecta sobre la superficie de la muestra, desplazándose realizando un barrido, donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios en la muestra.

Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos por unos detectores y proyectados sobre una pantalla que proporciona una visión tridimensional (topografía) del objeto. Dicha visión “en relieve” es posible debido a la detección de la señal que emiten los electrones secundarios en una delgada capa superficial, por lo que se puede estudiar la morfología de la superficie con más detalle. Además, la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados aumenta de forma proporcional al número atómico de los componentes presentes en la muestra, por lo que estos pueden determinarse y calcular su concentración. Este análisis se conoce como EDX (Energía Dispersiva de Rayos X) y permite cuantificar y obtener la relación atómica y en peso de los elementos presentes en la muestra estudiada.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron tomadas en un equipo Inspect F50, desarrollado por FEI Company. Este microscopio está diseñado para trabajar con una diferencia de potencial máxima de 30 kV y es capaz de generar imágenes con los electrones secundarios, así como con los electrones retrodispersados.

3.2.6 Microscopía TEM

Al igual que el SEM, el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones para visualizar con detalle la superficie que presenta la muestra a analizar. La principal diferencia entre ambas técnicas es que el SEM obtiene las imágenes a partir de los electrones reflejados por la superficie de la muestra, mientras que el TEM forma las imágenes a partir de los electrones que han traspasado la muestra. El TEM proporciona información sobre la estructura cristalina de un material y el tamaño de las partículas que lo conforman.

La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales (Naik, A. 2012).

Las imágenes TEM fueron tomadas en un microscopio Tecnai T20, equipado con un cañón de LaB6, capaz de trabajar en un rango de 80-200 kV, y una cámara CCD Veleta 2k x 2k.

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Tratamiento previo de los materiales adsorbentes

Como se ha explicado previamente, los 4 materiales carbonosos que se han utilizado a la hora de llevar a cabo este estudio presentan características diferentes que influyen en el resultado final de adsorción. De estos materiales, 3 son inicialmente diferentes, pero a partir del grafito *UF4* se ha obtenido otro adsorbente variando sus características estructurales (*G-TOP-D1*).

Se ha llevado a cabo un tratamiento de exfoliación previa al grafito *UF4* a fin de incrementar su capacidad de adsorción. Este tratamiento consiste en la exfoliación del grafito añadiendo una serie de compuestos químicos a fin de separar las capas gráficas que conforman su estructura y aumentar la presencia de grupos oxigenados en la superficie del mismo. Además, este tratamiento modifica la hidrofobicidad del material gráfítico, incrementando su capacidad de adsorción en soluciones acuosas. De esta forma se pretende favorecer el desarrollo de una red porosa más compleja, a fin de incrementar la cantidad de moléculas de lindano que el material puede retener en su superficie. El procedimiento que se ha seguido es el siguiente:

- 1) Añadir agua oxigenada (H_2O_2): Se produce una oxidación de los átomos de carbono presentes en la superficie del sólido (relación C - O alta), generando compuestos oxidados que se introducen en las láminas del grafito (moléculas de mayor tamaño, que aumentan la distancia interplanar).
- 2) Añadir ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$): Se trata de un agente reductor que se enlaza con los compuestos oxidados, separándolos de la superficie del sólido. De este modo se produce una expansión del espacio entre las capas de grafeno que presentaba el grafito previamente, ya que al eliminarse los compuestos oxidados, dichos huecos (que se agrandan para permitir que los compuestos permanezcan en la superficie) se quedan vacíos.
- 3) Añadir etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): El sólido se lava con este alcohol para eliminar cualquier resto de los compuestos anteriores que pueda haberse quedado entre las láminas del sólido.

Tras este tratamiento de exfoliación, se procede a analizar el incremento en la capacidad de adsorción utilizando ambos materiales (grafito *UF4* con tratamiento previo y grafito *UF4* sin tratamiento previo).

3.4.2 Ensayos de las isotermas de adsorción

Los ensayos experimentales llevados a cabo para obtener las isotermas de adsorción de cada material se han basado en el balance de materia que debe cumplirse en el proceso de adsorción del lindano (Ec.11). Por ello, conociendo la concentración inicial de lindano presente en una disolución acuosa y la concentración final tras añadir el material adsorbente, se puede conocer la cantidad de lindano que ha quedado retenida en el sólido y así estudiar su capacidad de adsorción. Los cálculos necesarios y el balance de materia son explicados en mayor profundidad en el apartado 3.5.1 *Isotermas de adsorción. Modelado matemático*.

Como se ha explicado, las isotermas están formadas por los valores de las concentraciones de lindano disuelto en el líquido (C_L^l , eje x) y lindano retenido en el sólido adsorbente (C_L^s , eje y) una vez el proceso de adsorción ha alcanzado el equilibrio. Para obtener dichos valores se han controlado los siguientes parámetros:

- Temperatura: Ambiente en todos los casos (18 - 20 °C)
- Tiempo en el que el proceso de adsorción alcanza el equilibrio: ± 1 h con 0,9 g adte
- Concentración inicial de lindano en el agua ($\mu\text{g/L}$)
- Concentración final de lindano en agua ($\mu\text{g/L}$)
- Masa de adsorbente añadida a la disolución acuosa (mg)

A fin de obtener valores que formen la isoterma de forma óptima, es necesario seleccionar previamente la concentración inicial de lindano que contiene la disolución a la que se va a añadir el material adsorbente. Controlando la cantidad de sólido que se añade a dicha disolución, se pueden predecir los valores de C_L^l y de C_L^s que se obtendrán (por ejemplo: para la misma concentración inicial de lindano en agua, a menor cantidad de adsorbente la concentración de lindano en el líquido resultante será mayor, y la concentración de lindano retenido en el sólido por mg de adsorbente añadido también se verá incrementada. Por ende, el tiempo necesario para que dicha disolución alcance el equilibrio será mayor también.)

A continuación se describe el procedimiento experimental utilizado a la hora de obtener la concentración inicial de lindano en agua y la concentración final que permanece en el agua tras la adsorción. A partir de estos datos se obtendrá la isoterma, que será explicado más adelante.

3.4.2.1 Preparación de las muestras de lindano

En función de la concentración de lindano inicial deseada para cada muestra, se han preparado diversas disoluciones en las que se han diluido cantidades determinadas de lindano en agua destilada. Estas disoluciones han sido enrasadas en matraces de 1L para obtener los puntos de las isothermas ellas se han agitado a 750 rpm durante 20-30 minutos a fin de potenciar la solubilidad del lindano en el agua.

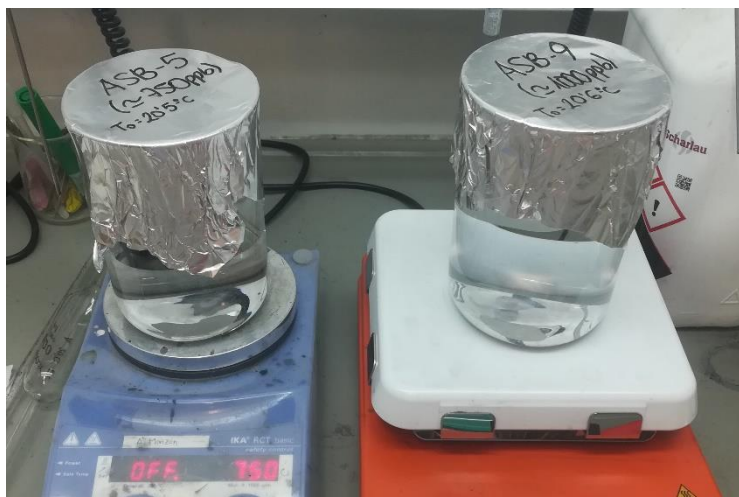


Figura 20. Preparación de las disoluciones de lindano en agua destilada (antes de la adsorción)

Una vez que el lindano se ha diluido lo máximo posible en el agua, se extraen 100 ml de la disolución en agitación y se procede a la obtención del lindano por separado mediante un proceso de extracción a través de un disolvente, en este caso el hexano. La extracción se ha realizado en dos fases para asegurar que la mayor cantidad posible de lindano interactúa con el hexano y sea posible su análisis.

El procedimiento de extracción se lleva a cabo a fin de que el lindano se separe de las moléculas de agua destilada y establezca enlaces químicos con el hexano. Se ha escogido este disolvente debido a que es muy poco polar y poco soluble en agua, por lo que se mezcla fácilmente con compuestos orgánicos apolares como el benceno y permite que el agua quede separada de la disolución. Como resultado, se generan dos fases completamente delimitadas entre sí, conteniendo la solución lindano + hexano en la parte superior y el agua destilada en la inferior. A continuación se describe el proceso completo en la figura 21.

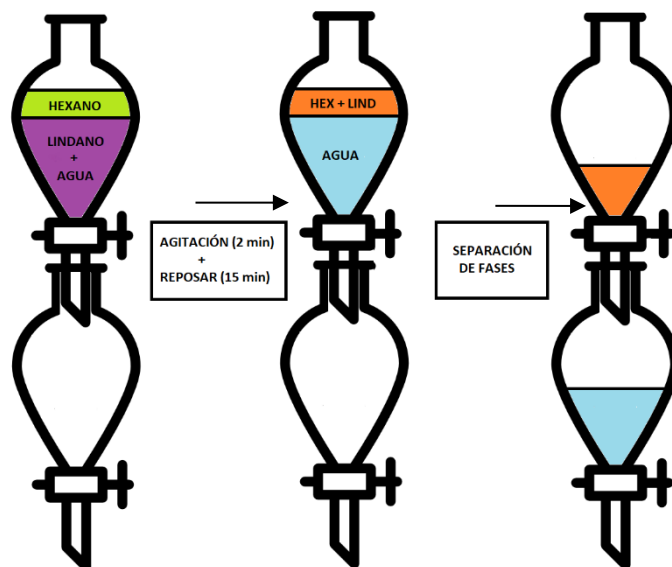


Figura 21. Etapas de extracción de lindano con hexano y sus diferentes fases

El proceso de extracción completo del lindano con hexano contiene las siguientes etapas:

- 1) Introducir 100 ml de la disolución en el primer embudo (lindano + agua)
- 2) Añadir 10 ml de hexano al embudo y agitar durante 2 minutos
- 3) Dejar 15 minutos en reposo para que se separen las fases
- 4) Precipitar la fase inferior al segundo embudo (agua) y recoger la fase superior (lindano + hexano)
- 5) Repetir proceso con la fase acuosa recogida del primer embudo y 5 ml de hexano

La disolución resultante de las dos extracciones contiene el lindano concentrado en presencia de hexano. A partir de esta mezcla se elabora la muestra que será analizada por el método analítico de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC). Para ello, se debe preparar una nueva disolución en un vial de 1,5 ml, que será el que se introducirá en el cromatógrafo.

A fin de reducir todo lo posible errores sistemáticos que provoquen interferencias en la obtención de los datos analíticos de las muestras, se ha optado por añadir un patrón interno a las mismas. Es importante elegir un patrón interno adecuado, ya que debe tratarse de una sustancia que no se encuentre en la muestra pero que presente propiedades similares a fin de que el proceso de separación por cromatografía le afecte de forma similar. Para el caso de estudio, el patrón interno elegido ha sido una disolución de naftaleno en hexano ya que este compuesto no se encuentra en la muestra pero sus propiedades son muy similares al lindano.

Esto es debido a que el naftaleno es un Hidrocarburo Aromático Policíclico (HAP) resultante de la fusión de un par de anillos de benceno, por lo que su comportamiento químico es similar.

Para la preparación del patrón interno se ha partido de una disolución de naftaleno con una concentración de 264 ppm. La cantidad escogida para añadir a todas las muestras en los viales de 1,5 ml ha sido de 0,1 ml de patrón interno y se espera obtener una concentración del mismo de ± 1 ppm. Para conseguir esta concentración es necesario preparar una disolución intermedia de naftaleno en un matraz de 25 ml. Los cálculos detallados son los siguientes:

Concentración de Patrón Interno en el vial (C_1): 1 ppm

Volumen vial (V_1): 1,5 ml

Volumen de Patrón Interno en el vial (V_2): 0,1 ml

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (Ec. 10)$$

$$1 \text{ ppm} \cdot 1,5 \text{ ml} = C_2 \cdot 0,1 \text{ ml}$$

$$C_2 = 15 \text{ ppm}$$

Concentración inicial de naftaleno (C_1): 264 ppm

Concentración de naftaleno a obtener (C_2): 15 ppm

Volumen matraz concentración intermedia (V_2): 25 ml

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$264 \text{ ppm} \cdot V_1 = 15 \text{ ppm} \cdot 0,25 \text{ ml}$$

$$V_1 = 1,420 \text{ ml}$$

Se han cogido 1,420 ml de la disolución inicial de 264 ppm de naftaleno y se han introducido en el matraz de 25 ml. Después, el matraz ha sido enrasado con hexano (el mismo que se ha estado utilizado en el resto del proceso). Partiendo de esta nueva disolución, se ha añadido 0,1 ml de la misma a cada uno de los viales en los que se analizan las muestras en estudio, por lo que la proporción en volumen de los compuestos en todos los viales queda de esta forma:



Figura 22. Composición de la muestra previa a su introducción en el cromatógrafo.

Ambas disoluciones han sido medidas e introducidas en el vial utilizando una micropipeta (de 10 a 1000 μ l). Después de este proceso se han llevado al cromatógrafo HPLC a fin de analizar la señal de lindano presente en cada una de ellas.

3.4.2.2 Obtención de los datos mediante cromatografía HPLC

La técnica analítica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) permite conocer la concentración de lindano presente en cada muestra en estudio. Consiste en la separación de los componentes presentes en la muestra haciéndola pasar por una columna que contiene dos fases diferentes (fase estacionaria y fase móvil) que interaccionan con dichos componentes durante un periodo de tiempo. A continuación se describe el proceso de esta técnica con sus correspondientes partes.

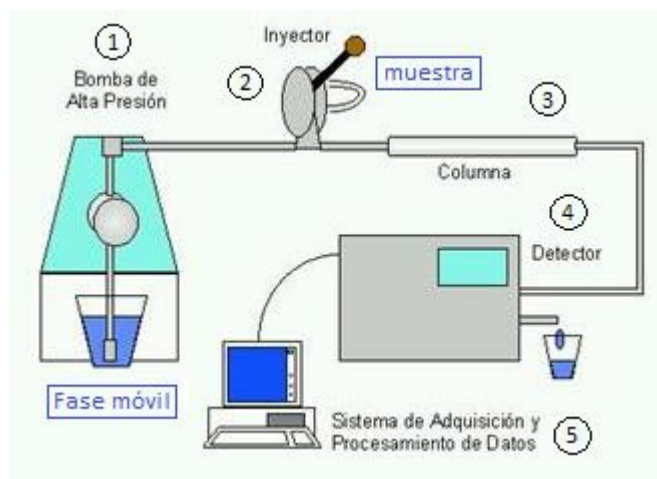


Figura 23. Etapas y componentes del cromatógrafo HPLC

El proceso de separación cromatográfica comienza introduciendo la fase móvil (disolvente) en el equipo. Esta se introduce a través de una bomba de alta presión a fin de suministrar un caudal constante y sin alteraciones una vez que pase por la columna. Después se añade la muestra de lindano (vial de 1,5 ml) mediante un inyector. Una vez ambos componentes se encuentran en el equipo, se deja pasar la fase móvil a través de una columna que contiene la fase estacionaria.

Mientras la fase móvil fluye por la columna, va arrastrando la muestra en estudio a través de la fase estacionaria. Los componentes presentes en la muestra interactúan con ambas fases en función de la afinidad química que presenten con ellas (polaridad). Así, se puede determinar que los componentes más afines con la fase móvil (con polaridad similar) saldrán antes de la columna, que contiene una fase estacionaria con polaridad diferente.

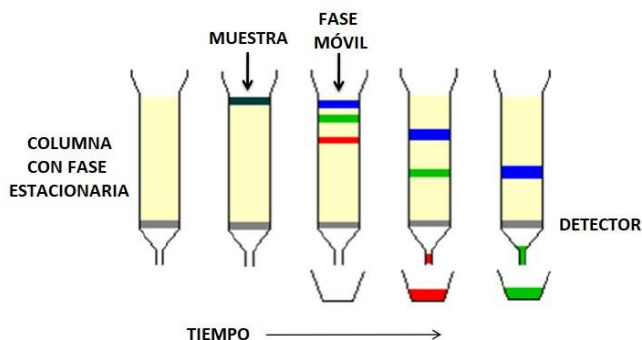


Figura 24. Proceso de separación de componentes a través de la columna cromatográfica.

Tras este proceso, los componentes llegarán al detector junto con la fase móvil y este los caracteriza en función del tiempo que hayan tardado en atravesar la columna cromatográfica. Esta técnica analítica proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa, ya que mediante un calibrado previo es posible determinar la identidad de los compuestos en estudio partiendo de su tiempo de permanencia en la columna. Este tiempo es característico de cada compuesto químico, pudiendo diferenciar incluso diferentes isómeros.

Los datos cuantitativos de la señal analítica que llega al detector aparecen representados mediante una gráfica con respecto al tiempo (cromatograma). Como se ha explicado en el apartado anterior, el calibrado escogido para este proceso consiste en la adición de un patrón interno a cada muestra a analizar (naftaleno en hexano). Por ende, se obtienen dos señales analíticas reflejadas en el cromatograma (lindano y naftaleno). Estas señales aparecen gráficamente en forma de picos como se expone en la siguiente figura:

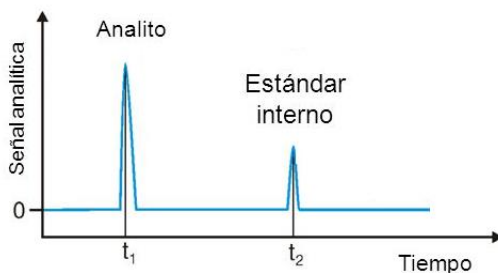
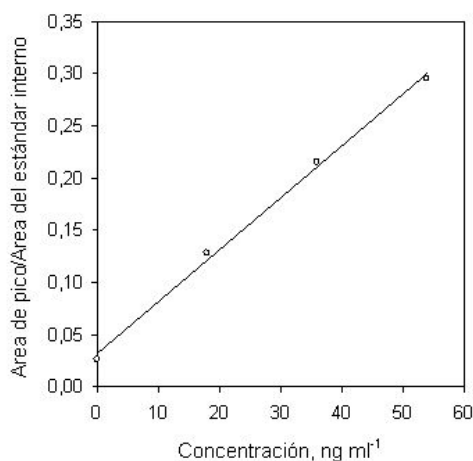


Figura 25. Cromatograma con calibración mediante patrón interno

Tomando los datos del área correspondiente a cada pico, se puede establecer una relación entre el patrón interno y el componente a analizar. Esta relación se basa en el cociente de las áreas de ambos picos para cada muestra. De esta forma, se consigue una recta como la que se muestra a continuación:



$$Y = mX + b$$

Y: Cociente entre el área del analito y del patrón interno

m: pendiente

X: concentración del analito

b: ordenada en el origen

Figura 26. Ejemplo de gráfica y recta de obtención de la concentración con el método de patrón interno

Resolviendo la ecuación anterior se obtiene como resultado el dato exacto de concentración presente en la muestra que se ha analizado (X) expresado como partes por billón (ppb).

3.4.2.3 Obtención de las muestras de lindano tras la adsorción

Una vez se han obtenido los datos referentes a las concentraciones iniciales de las muestras, se procede a añadir el material adsorbente para conocer las concentraciones finales de lindano en el agua tras su adsorción. Para ello, se pesa una masa determinada del adsorbente en una balanza (entre 10 mg y 1 g) y se añade a la disolución inicial (lindano + agua destilada) con un volumen de 0,9 L, ya que 100 ml han sido extraídos previamente para determinar la concentración inicial de lindano presente.

La reacción de adsorción resultante se deja en agitación a 750 rpm durante 24 horas a fin de permitir que se alcance el equilibrio de adsorción (el sólido poroso haya retenido en sus poros la mayor cantidad de lindano posible). Dicha reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente que oscila entre los 18 y los 20 °C.



Figura 27. Adición del material adsorbente a la disolución de lindano.

Una vez pasado ese tiempo, se toma una muestra de 100 ml de nuevo y se filtra (con filtros de 5 µl de diámetro) para retirar el sólido adsorbente e impedir que este provoque interferencias o problemas en la columna cromatográfica. Después se procede a la extracción del lindano con hexano y a su posterior medición en el cromatógrafo HPLC. El proceso de extracción y medición de estas muestras es igual que el elaborado para las muestras iniciales, descrito en el apartado 3.4.2 Preparación de las muestras de lindano y 3.4.3 Obtención de resultados por HPLC.

3.4.3 Ensayos cinéticos de adsorción

A fin de obtener los datos referentes a la cinética del proceso, se preparan disoluciones de lindano en agua y se añade una cantidad determinada de material adsorbente. El procedimiento consiste en tomar varias muestras de la disolución en determinados periodos de tiempo para conocer la concentración exacta de lindano presente en el líquido conforme avanza el proceso de adsorción. El tiempo total del procedimiento experimental es de 4 horas y se ha realizado a temperatura ambiente (18 – 20 °C).

La disolución inicial de lindano en agua presenta una concentración de 1 ppm en un volumen de 2L. Previamente al inicio del experimento, se deja en agitación a 500 rpm durante 20-30 minutos a fin de facilitar la solubilidad del lindano en el líquido. Una vez pasado este tiempo, se aumenta la intensidad de agitación de la disolución a 750 rpm y se toman 100 mL de una muestra inicial (sin presencia del adsorbente, denominada T_0). Después, se añade 0,1 g del material adsorbente a la disolución (con un volumen de 1,9 L).

De forma paralela a este procedimiento, se pesan los filtros (de 5 μm de diámetro) que van a utilizarse para extraer las siguientes muestras en presencia del sólido adsorbente. A cada muestra se le asigna un filtro concreto, ya que al filtrar cada una de ellas se pesarán de nuevo para determinar la cantidad de adsorbente que ha quedado retenido en los mismos. El peso de los filtros una vez se han utilizado (y contienen el sólido adsorbente) debe determinarse en base seca, por lo que se lavan con 20 ml de acetona con una jeringuilla de 10 ml y se dejan secar durante dos días antes de pesarlos.



Figura 28 y 29. Filtros antes y después de ser utilizados al tomar la muestra de disolución.

A partir de la adición del adsorbente, se toman 10 muestras de 100 ml conforme transcurre el tiempo de adsorción. El procedimiento de toma de muestras en función del tiempo se detalla en la tabla siguiente:

Tabla 1. Tiempos de toma de las muestras de cinética y volumen de la disolución en cada tiempo.

Muestra	Tiempo (min)	Volumen Dn (L)
T0	0	2
T1	5	1,9
T2	10	1,8
T3	20	1,7
T4	30	1,6
T5	40	1,5
T6	50	1,4
T7	60	1,3
T8	120	1,2
T9	180	1,1
T10	240	1

Las muestras obtenidas a los diferentes periodos de tiempo son extraídas con hexano y analizadas en el cromatógrafo HPLC siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en los apartados 3.4.2 *Preparación de las muestras de lindano* y 3.4.3 *Obtención de los resultados por HPLC* de este informe. Tras la obtención de los datos referentes a las concentraciones para cada tiempo se procede al modelado matemático de los mismos, descrito en el siguiente apartado.

3.5 Obtención de los resultados

3.5.1 Isotermas de adsorción. Modelado matemático.

A partir de los datos referentes a las concentraciones iniciales y finales de cada muestra analizada en presencia de los diferentes sólidos adsorbentes, se lleva a cabo el balance de materia que debe cumplirse en el proceso de adsorción.

$$M_{\text{inicial en agua}} = M_{\text{final en agua}} + M_{\text{retenida en sólido}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Así, la masa de lindano presente en el agua antes del proceso de adsorción debe ser la misma que la suma de la masa de lindano retenida en el sólido y la que ha quedado disuelta en el agua. A partir de los datos obtenidos experimentalmente para las concentraciones de lindano inicial y final (expresadas en $\mu\text{g/L}$) para cada muestra pueden conocerse los valores de M_{inicial} y de M_{final} multiplicando dichas concentraciones por el volumen de muestra analizado, para este estudio $V=0,1\text{L}$ para todas las muestras. Conociendo estos datos puede resolverse el balance de materia descrito en la Ecuación 11, obteniendo la masa de lindano que queda retenida en el sólido.

Una vez se conoce la masa de lindano que ha sido adsorbida por el sólido ($M_{\text{sólido}}$), esta se divide por la masa de adsorbente añadida a la disolución acuosa. Así, se obtiene la concentración de lindano presente en el adsorbente una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, C_s , expresada en $\mu\text{g/g}$. Conociendo este dato y el de la concentración de lindano en el líquido, C_L , se procede a la elaboración de las correspondientes isotermas de adsorción para cada uno de los materiales adsorbentes a temperatura ambiente ($18\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$).

A partir de estos datos, también se han representado las isotermas en función de la adsorción superficial de cada material. Esto permite conocer la relación existente entre la superficie específica que presenta cada adsorbente y la cantidad de lindano que ha conseguido adsorber. Para expresar la adsorción de lindano en la superficie del material se hace uso de la siguiente ecuación, que relaciona la Concentración en el sólido (C_s) con el área superficial obtenida mediante el método BET, expuesta en el apartado 4.1.1 *Isoterma de adsorción de N_2* .

$$\text{Adsorción superficial (mg/m}^2\text{)} = \frac{C_s(\text{mg/g})}{A_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})} \quad (\text{Ec. 12})$$

Estas isothermas se desarrollan mediante los datos obtenidos experimentalmente, bajo las condiciones de laboratorio previamente descritas. Tras esto, se realiza el estudio de las isothermas obtenidas para cada adsorbente comparándolas y ajustándolas a modelos de adsorción previamente desarrollados, en los que se establece una relación entre la concentración de adsorbato en el equilibrio y la capacidad de adsorción que presenta el material. Cada modelo presenta una ecuación diferente que define el equilibrio de adsorción según una serie de parámetros. Resolviendo dichas ecuaciones y comparando los valores con los obtenidos experimentalmente para cada material es posible conocer qué modelo describe mejor cada proceso en concreto. La determinación del modelo de las isothermas de adsorción es fundamental a la hora de calcular los parámetros de adsorción y de desarrollar sistemas y procesos más eficientes para cada adsorbente.

En concreto, para este estudio se han utilizado los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin.

Isoterma de Langmuir

Se basa en que el proceso de adsorción se produce en forma de monocapa de adsorbato sobre una superficie con un número finito de sitios de adsorción homogéneos, considerando despreciable la interacción presente entre las moléculas de adsorbato (Figueroa et al., 2015).

Esta isoterma se expresa según la siguiente ecuación:

$$C_L^S = \frac{C_{L,m\acute{a}x} \cdot k_L^L \cdot C_L^l}{1 + k_L^L \cdot C_L^l} \quad (Ec. 13)$$

Siendo:

C_L^S : Concentración de lindano en el sólido en equilibrio (mg/g)

C_L^l : Concentración de lindano en el líquido en el equilibrio (mg/L)

k_L^L : Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir, indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y depende de la temperatura de adsorción (L/mg)

$C_{L,m\acute{a}x}$: Capacidad de adsorción máxima del sólido adsorbente (mg/g)

Esta ecuación puede linealizarse para ajustar los datos experimentales, resultado:

$$\frac{1}{C_L^S} = \frac{1}{C_{L,Máx}} + \frac{1}{k_L^L \cdot C_{L,máx} \cdot C_L^l} \quad (\text{Ec. 14})$$

La representación de los datos experimentales $\frac{1}{C_L^S}$ frente a $\frac{1}{C_L^l}$ permite calcular los parámetros k_L^L y $C_{L,máx}$, ya que se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{1}{k_L^L \cdot C_{L,máx}}$ y ordenada en el origen igual a $\frac{1}{C_{L,Máx}}$.

Isoterma de Freundlich

Esta isoterma es un modelo empírico que supone una superficie heterogénea en la que la adsorción se produce en multicapa. Determina que la capacidad de adsorción aumenta sin límite conforme lo hace la concentración en el equilibrio (Galán, 2013).

La ecuación que define esta isoterma es la siguiente:

$$C_L^S = k_L^F \cdot (C_L^l)^{1/n} \quad (\text{Ec. 15})$$

Siendo:

C_L^S : Concentración de lindano en el sólido en el equilibrio ($\mu\text{g/g}$)

C_L^l : Concentración de lindano en el líquido en equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

k_L^F : Constante de equilibrio de adsorción de Freundlich, indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y es función de la temperatura ($\text{mg}^{(1-\frac{1}{n})} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$). Cuando el parámetro n toma valores en torno a la unidad, las unidades de k_L^F pueden simplificarse a (L/g).

n : Parámetro relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie

Esta ecuación puede linealizarse para ajustar los datos experimentales, resultando:

$$\ln(C_L^S) = \ln(k_L^F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_L^l) \quad (\text{Ec. 16})$$

La representación de los datos experimentales $\ln(C_L^S)$ frente a $\ln(C_L^l)$ permite calcular los parámetros k_L^F y n , ya que se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{1}{n}$ y ordenada en el origen igual a $\ln(k_L^F)$.

Isoterma de Temkin

Este modelo de isoterma supone que la entalpía de adsorción disminuye de forma lineal conforme aumenta el grado de saturación del adsorbente debido a las interacciones adsorbente – adsorbato (Liu y Liu, 2008). Se describe a partir de la siguiente ecuación:

$$C_L^S = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(k_L^T \cdot C_L^l) \quad (\text{Ec. 17})$$

Siendo:

C_L^S : Concentración de lindano en el sólido en el equilibrio ($\mu\text{g/g}$)

C_L^l : Concentración de lindano en el líquido en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

R : Constante universal de los gases ($8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

T : Temperatura absoluta (K)

k_L^T : Constante de equilibrio de adsorción de Temkin, indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y es función de temperatura (L/mg)

b_T : Parámetro que mide la variación de la energía de adsorción ($(\text{J/mol})/(\text{mg/g})$)

La ecuación anterior puede linealizarse para ajustar los datos experimentales, resultando:

$$C_L^S = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(k_L^T) + \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(C_L^l) \quad (\text{Ec. 18})$$

La representación de los datos experimentales C_L^S frente a $\ln(C_L^l)$ permite calcular los parámetros k_L^T y b_T , ya que se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{R \cdot T}{b_T}$ y ordenada en el origen igual a $\frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(k_L^T)$.

Ajuste lineal de los datos experimentales

Estos tres modelos proporcionan un ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos (a partir de las ecuaciones linealizadas) y dan como resultado los parámetros de adsorción. Para determinar qué modelo presenta el mejor ajuste lineal de los datos experimentales se toma como referencia el coeficiente de determinación, R^2 . Cuanto más se acerque el valor de R^2 a la unidad, mayor ajuste presentará el modelo para la isoterma experimental. Este coeficiente se genera automáticamente en *Microsoft Office Excel* al obtener la recta de ajuste de cada modelo y es función de los términos estadísticos SRC y SRT, definidos en las siguientes ecuaciones:

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{SRT} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$SRC = \sum_{i=1}^n (C_{L,exp}^S - C_{L,cal}^S)^2 \quad (\text{Ec. 20})$$

$$SRT = \sum_{i=1}^n (C_{L,exp}^S - \overline{C_{L,exp}^S})^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

Siendo:

SRC: Suma de Residuos al Cuadrado. Suma de las diferencias al cuadrado entre el valor experimental y el calculado por el modelo para una variable, en este caso, C_L^S .

SRT: Suma de Residuos Totales. Suma de las diferencias al cuadrado entre el valor medio de los datos experimentales y cada dato experimental para la variable C_L^S .

$C_{L\ exp}^S$: Concentración de lindano en el sólido obtenido de forma experimental

$\overline{C_{L\ exp}^S}$: Promedio de los valores experimentales $C_{L\ exp}^S$.

$C_{L\ cal}^S$: Concentración de lindano en el sólido calculada mediante las tres ecuaciones de los respectivos modelos.

Ajuste no lineal de los datos experimentales

Para optimizar la bondad de estos modelos, se realiza también un ajuste por regresión no lineal de los datos, utilizando el complemento *Solver* de *Microsoft Office Excel*. El ajuste no lineal consiste en la optimización de una función objetivo que mida la bondad del ajuste, utilizando para ello métodos numéricos. Para este caso, se ha optado por realizar un ajuste de la función SRC (Suma de Residuos Cuadrados), cuya expresión queda descrita en la ecuación 20.

Así, a partir de los parámetros correspondientes a cada modelo calculados por regresión no lineal se obtienen distintos valores de SRC, en función del margen de error presente entre el valor experimental y el calculado. En el ajuste no lineal, el complemento *Solver* modifica los parámetros de cada modelo (k_L^L y $C_{L,max}$ para Langmuir, k_L^F y n para Freundlich y k_L^T y b_T para Temkin) a fin de modificar el valor de $C_{L\ cal}^S$ para que dicho valor se acerque lo máximo posible al $C_{L\ exp}^S$, lo que reduce el valor del SRC. Por ende, el modelo de isoterma que menor SRC presente (menor margen de error) será el modelo óptimo a la hora de ajustar los datos de concentración obtenidos.

Una vez se determina qué modelo se ajusta mejor a la isoterma, se pueden estudiar los valores de los parámetros y de las concentraciones en equilibrio, para así analizar si los grafitos pueden ser buenos adsorbentes del lindano, al igual que el carbón activo, y si el tratamiento de exfoliación previa ha conseguido aumentar la capacidad de adsorción del grafito tratado.

3.5.2 Cinética de adsorción. Modelado matemático

A partir de los datos obtenidos para el ensayo cinético se procede a estudiar la variación de la concentración de lindano en función del tiempo y del material nanocarbonoso utilizado como adsorbente, lo que proporciona información de la velocidad del proceso y de los factores que la condicionan.

La concentración de lindano adsorbida en cada tiempo de toma de muestra, expresada en $\mu\text{g/g}$, puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$C_L^S = \frac{(C_0 - C_L^l) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 22})$$

Siendo:

C_L^S : Concentración de lindano adsorbido en el sólido en el tiempo t por unidad de masa de sólido ($\mu\text{g/g}$)

C_0 : Concentración inicial ($t=0$) de lindano en el líquido ($\mu\text{g/g}$)

C_L^l : Concentración de lindano presente en el líquido en el tiempo t por unidad de masa de sólido ($\mu\text{g/g}$)

V : Volumen de la solución en el tiempo t (L)

m : Cantidad de adsorbente presente en el tiempo t (en base seca)* (g)

*masa de adsorbente = (masa del filtro después del filtrado – masa del filtro antes del filtrado)

Con los datos del peso de los filtros antes y después del filtrado, de las concentraciones y del volumen de la disolución en función del tiempo se obtiene la concentración de lindano adsorbida en el sólido, expresada como la masa de adsorbato retenido entre la masa de adsorbente añadido.

Una vez conocida C_L^S , se procede a representar gráficamente la variación de dicho dato con el tiempo. Así, puede verse el momento en el que las velocidades de adsorción y de desorción se igualan y el proceso alcanza el equilibrio, por lo que la cantidad de lindano tanto en el líquido como en el sólido permanecerá constante.

A través de estos parámetros se pueden representar los modelos cinéticos que describen el proceso de adsorción, para así conocer con cuál se identifica mejor cada adsorbente. El modelado matemático de los datos experimentales se basa en la ecuación cinética que determina que la fuerza impulsora del proceso es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_L^s}{dt} = (K_L^l \cdot a) \cdot (C_{L,eq}^s - C_L^s)^n \quad (Ec. 23)$$

Siendo:

$(K_L^l \cdot a)$: Constante cinética de adsorción

$C_{L,eq}^s$: Concentración de lindano en el sólido, en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)

C_L^s : Concentración de lindano en el sólido, en el tiempo t ($\mu\text{g/L}$)

n : Orden de la ecuación cinética

En el caso de este estudio, se han utilizado los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, obtenidos a partir del valor de $n=1$ y $n=2$ respectivamente. Estos modelos permiten conocer el factor predominante en la fuerza que impulsa el proceso de adsorción. Integrando la ecuación cinética considerando al adsorbente inicialmente libre de adsorbato y en función del valor de n , se obtienen las ecuaciones que describen los dos modelos, explicados a continuación:

$n=1$ Ecuación cinética de pseudo primer orden. La ecuación integrada en función de la concentración en el sólido queda de la siguiente forma:

$$C_L^s = C_{L,eq}^s \cdot \left(1 - \exp\left(-(K_L^l \cdot a) \cdot t\right)\right) \quad (Ec. 24)$$

n=2 Ecuación cinética de pseudo segundo orden. Asume que la fuerza impulsora del proceso de adsorción es la formación de enlaces químicos entre los elementos estructurales de adsorbato y adsorbente (Ho y Mckay, 2000).

$$C_L^s = \frac{(C_{L,eq}^s)^2 (K_L^l \cdot a) \cdot t}{1 + C_{L,eq}^s \cdot (K_L^l \cdot a) \cdot t} \quad (Ec. 25)$$

Ajuste no lineal de los datos experimentales

El ajuste de los datos experimentales a los modelos se realizó mediante regresión no-lineal, el cual permitió hallar el valor de los dos parámetros, la constante de velocidad del proceso $(K_L^l \cdot a)$ y la concentración de lindano en el sólido en equilibrio $C_{L,eq}^s$. El ajuste de dichos modelos para cada adsorbente se realiza igual que para los modelos de las isotermas de adsorción, a través del análisis de error descrito en el apartado anterior. La herramienta utilizada para realizar el ajuste no lineal es el complemento *Solver* de Microsoft Office Excel. La función objetivo a reducir es de nuevo, la Suma de Residuos al Cuadrado, SRC.

Una vez se determina qué modelo proporciona un mejor ajuste para cada ensayo cinético, se pueden estudiar los valores de los parámetros obtenidos para dicho modelo. Así se determina el carácter cinético de cada material adsorbente y se compara su capacidad de adsorción, la velocidad del proceso y las etapas que predominan en él.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los materiales carbonosos

4.1.1 Isoterma de adsorción de N₂ (método BET)

A modo comparativo, a continuación se representan gráficamente las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K obtenidas para los cuatro sólidos carbonosos.

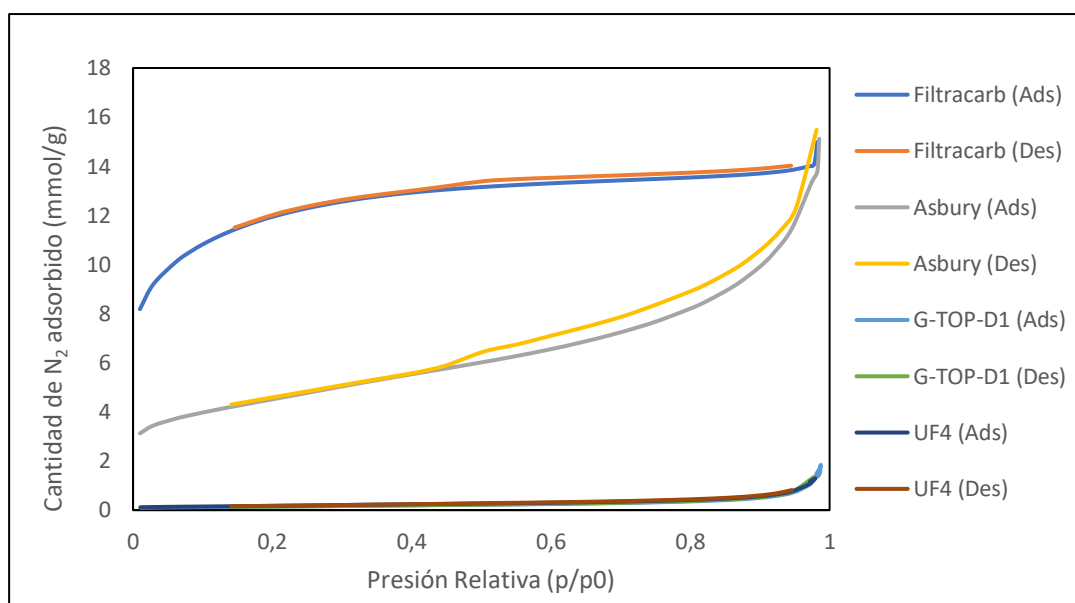


Figura 30. Isotermas de adsorción de N₂ a 77K de los materiales carbonosos.

Como puede observarse en el gráfico, el carbón activo *Filtracarb* es el material que más partículas de N₂ ha adsorbido en su superficie, seguido del grafito *Asbury* y los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*. Estos dos últimos han descrito una isoterma de adsorción prácticamente igual, por lo que puede determinarse que el tratamiento de exfoliación previa aplicado al *UF4* no ha aumentado de forma significativa su capacidad de adsorción.

Según la clasificación aceptada por la IUPAC con tipos añadidos incluida en el Anexo I de este informe, el carbón activo *Filtracarb* describe una isoterma de tipo I, característica de sólidos microporosos ($d < 0,2$ nm). La cantidad de partículas de N₂ que se adsorben aumenta rápidamente a presiones relativas bajas ($p/p_0 < 0,1$), lo que indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en los microporos del adsorbente (Aguilar, G., Díaz, L. 2000). Esto es debido a que los microporos presentan una energía de adsorción mayor debido a la que la distancia entre las paredes es muy reducida, por lo que se llenan rápidamente a bajas presiones. Además la

isoterma no es completamente lineal, en ella se presenta cierta pendiente en su meseta; fenómeno que indica la continuación del proceso de adsorción a presiones relativamente mayores debido la existencia de cierta mesoporosidad desarrollada (Uribe, L. M. et al., 2013).

Por el contrario, la isoterma de adsorción del grafito *Asbury* presenta una isoterma de tipo II-b, característica de sólidos mesoporosos ($0,2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$). Se caracteriza por comportarse como la isoterma de tipo II a bajas presiones, pero a presiones medias presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar en los mesoporos. La isoterma asciende de forma progresiva, sin mucha pendiente, reflejando una menor cantidad de microporos en los que pueda producirse la adsorción en mayor magnitud. Conforme la presión relativa aumenta, las partículas de nitrógeno se introducen en los macroporos presentes en el grafito, pero su estructura estable y simétrica impide la formación de microporos en los que puedan adsorberse en cantidad a bajas presiones. En este modelo de isoterma es característico localizar el punto B, que proporciona una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa), que indica el momento en el que se completa la monocapa (la superficie está cubierta por las moléculas adsorbidas).

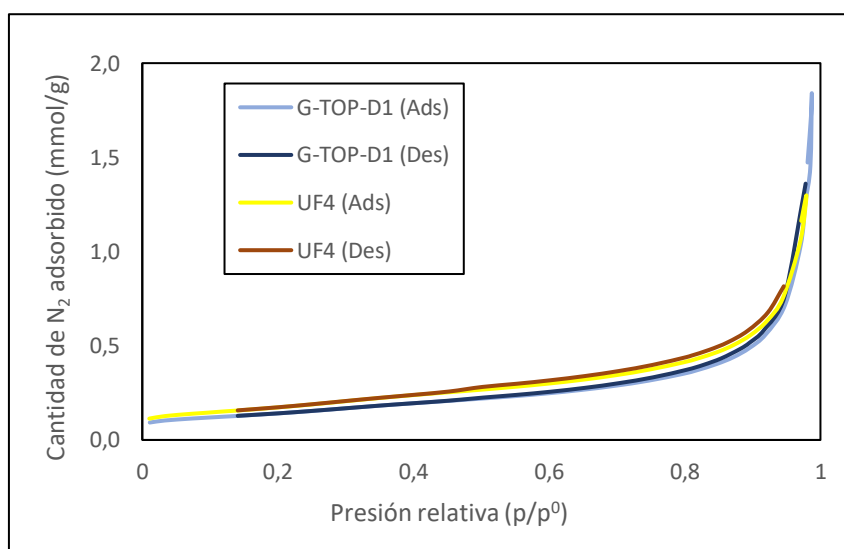


Figura 31. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K de los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*.

En cuanto a las características de las isothermas obtenidas para *G-TOP-D1* y *UF4*, puede determinarse que son de tipo II ya que la cantidad de nitrógeno adsorbida aumenta linealmente conforme aumenta la presión relativa hasta volverse convexa respecto al eje de dicha presión (p/p_0). Por lo que puede determinarse que estos materiales no presentan un área superficial elevada, la estructura química apenas contiene espacios en los que se produzca la adsorción.

A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos del área superficial, el volumen y el tamaño de los poros y demás resultados de cada material carbonoso a partir de la ecuación BET y el método t-plot.

Tabla 2. Resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77K por los cuatro materiales carbonosos.

	As	Ae	Ám	C	Vp	Vm	% Mic.
Filtracarb	947	30	916	909,72	0,519	0,438	84,39
Asbury	356	274	82	364,099	0,524	0,037	0,07
G-TOP-D1	11	12	0	117,271	0,064	0	0
UF4	13	14	0	137,371	0,045	0	0

As: Área Superficial BET (m^2/g)

Vp: Volumen total de poros (cm^3/g)

Ae: Área Externa (m^2/g)

Vm: Volumen de microporos (cm^3/g)

Am: Área de microporos (m^2/g)

% Mic: % Microporosidad (Ec. 2)

Como puede observarse, el material que mayor área superficial presenta es el carbón activo *Filtracarb* seguido del grafito *Asbury*. Esto determina que el carbón activo presenta una red porosa mucho más desarrollada que los grafitos, con un porcentaje de microporosidad mucho mayor. El volumen de los microporos presentes es muy elevada para el caso de *Filtracarb* y el porcentaje de microporosidad muy elevado, que confirma la predominancia de microporos en su composición. Este cálculo del % de microporosidad a partir de los volúmenes obtenidos se ha realizado siguiendo la *Ecuación 2* de este informe. Como se observa en la tabla, este material presenta un 84% de microporos, un valor esperado para este tipo de adsorbente. Además, los valores altos de la constante C (en el caso de *Filtracarb*, seguido de *Asbury*) indican que la interacción adsorbente-adsorbato es considerable (Aguilar, G., Díaz, L. 2000) y se ve reducida considerablemente para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*, debido a su reducida porosidad y a la ausencia de grupos funcionales que interactúen con el adsorbato

Por el contrario, los grafitos presentan un área superficial mucho menor, debido a que la estabilidad en su geometría impide que haya fragmentos de capas grafénicas desordenados o

separados. Las capas son más extensas y la distancia entre las mismas prácticamente constante, por lo que presentan menor grado de porosidad (se reduce la efectividad del proceso de adsorción). Comparando el % de microporosidad, para el grafito *Asbury* los microporos no representan siquiera el 1% de los poros que contiene, ya que como se ha explicado a partir del gráfico 2 la mayoría son mesoporos. En el caso de los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* el valor del volumen de microporos es nulo, lo que refleja la ausencia de una red porosa de pequeño tamaño.

Comparando los tres grafitos, existe una diferencia significativa entre los valores del grafito *Asbury* frente a los obtenidos para *G-TOP-D1* y *UF4*. *Asbury* presenta valores más elevados de área superficial y de volumen de poros. Por ello puede preverse que el grafito *Asbury* podrá adsorber una mayor cantidad de moléculas de lindano que los otros dos grafitos, y que podrá ser una alternativa óptima a la hora de adsorber las moléculas del lindano, junto con el carbón activo. Cabe destacar que el tratamiento de exfoliación previa ha aumentado ligeramente el volumen de los poros presentes en el grafito *UF4*, debido al tratamiento de exfoliación que se le ha aplicado previamente.

4.1.2 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA -aire)

A continuación se muestran los termogramas obtenidos para los cuatro materiales en estudio. Para todos los casos, la línea azul representa la curva termogravimétrica (TG) y la línea roja representa la derivada de la TG (DTG).

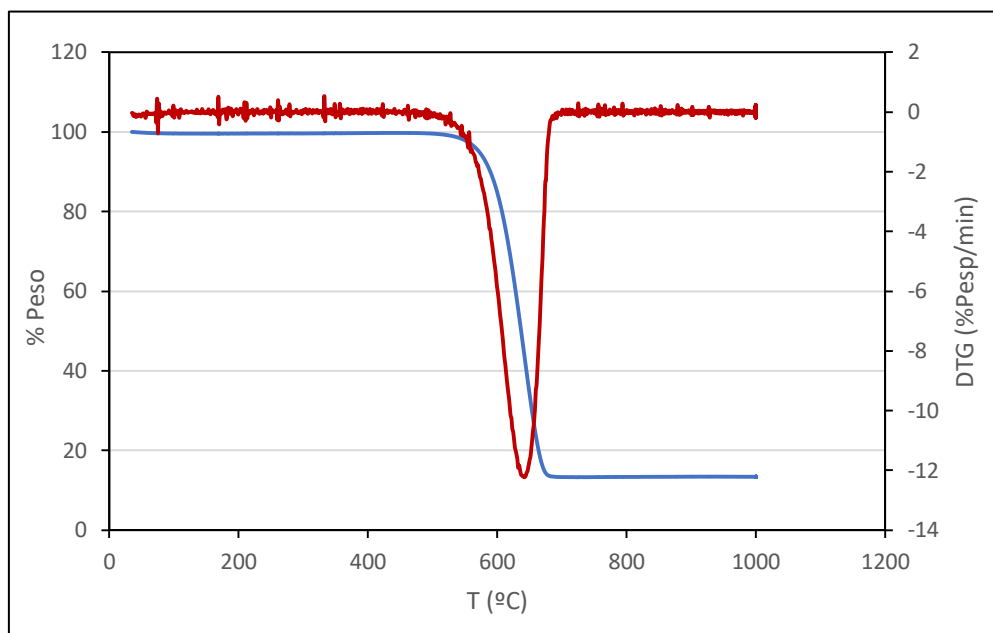


Figura 32. Curvas TG y DTG obtenidas para la muestra de carbón activo Filtracarb.

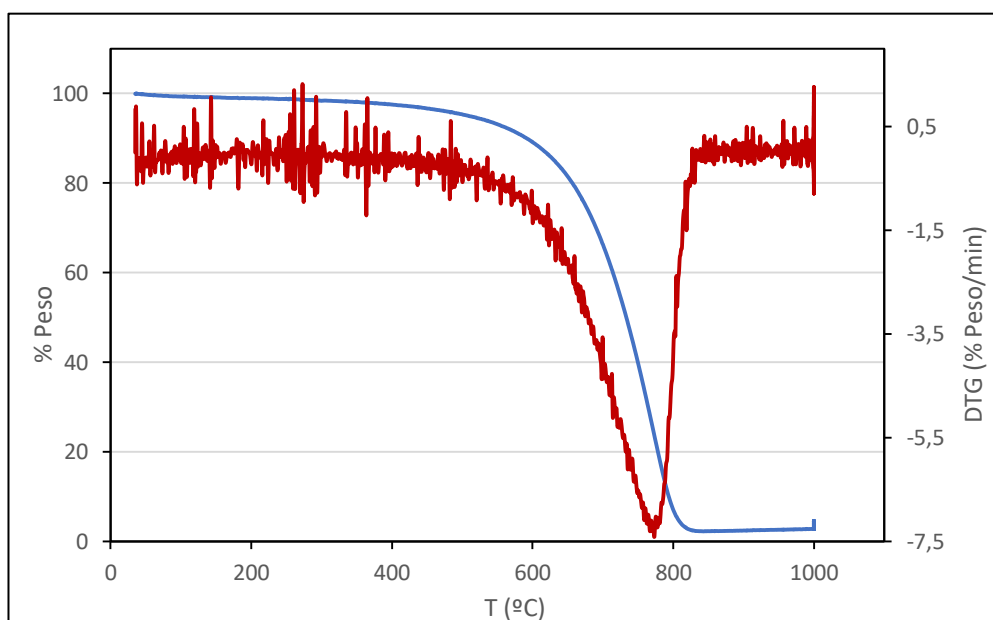


Figura 33. Curvas TG y DTG obtenidas para la muestra de grafito Asbury.

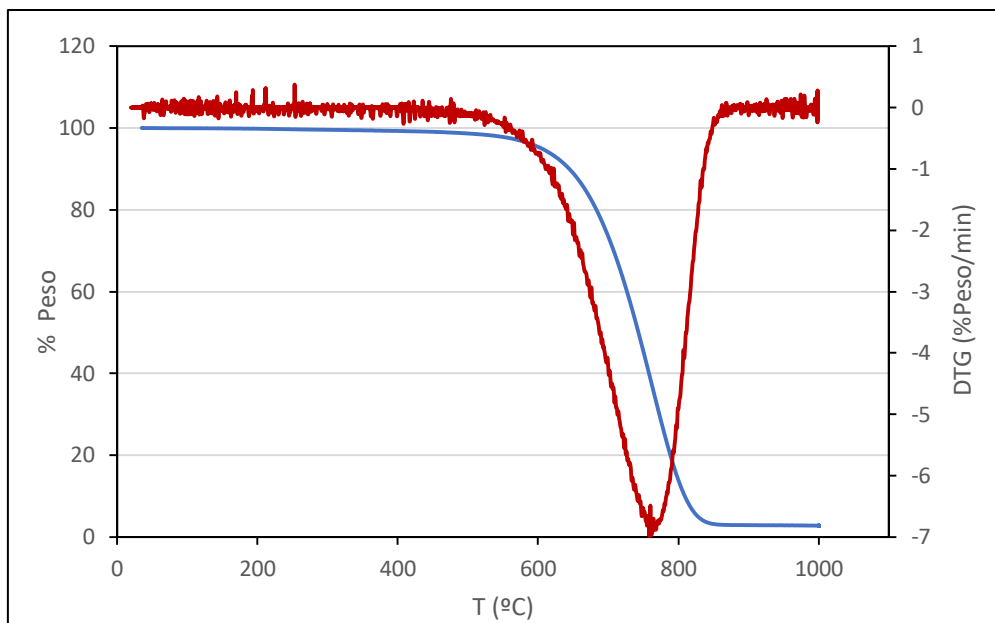


Figura 34. Curvas TG y DTG obtenidas para la muestra de grafito G-TOP-D1

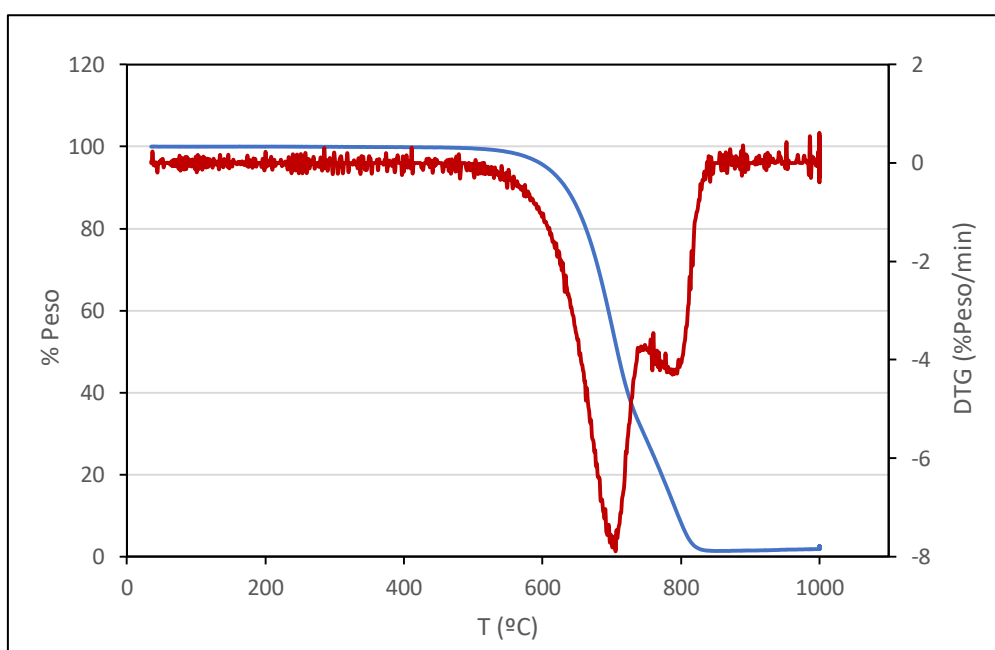


Figura 35. Curvas TG Y DTG obtenidas para la muestra de grafito UF4.

A partir de las curvas termogravimétricas obtenidas pueden conocerse los parámetros que caracterizan a cada material. Estos parámetros se han expuesto en el apartado 3.2.2 *Análisis termogravimétrico* y se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Parámetros termogravimétricos de los materiales carbonosos en estudio

	T_{deg}	T_0	T_f	m_0	m_f	% pérdida		% residuo
<i>Filtracarb</i>	645	510	680	99,45	12,86	86,59		13,41
<i>Asbury</i>	775	450	820	99,25	2,9	96,35		3,65
<i>G-TOP-D1</i>	760	500	840	98,76	3,31	95,84		4,16
UF4	705	530	720	99,68	41,29	58,39	98,23	1,77
	720	725	820	41,29	1,45	39,84		

T_{deg} : Temperatura de degradación ($^{\circ}C$)

M_f : Masa final de muestra (% Peso)

T_0 : Temperatura inicial de la degradación ($^{\circ}C$)

% pérdida: Masa de muestra degradada

T_f : Temperatura final de la degradación ($^{\circ}C$)

% residuo: Masa de muestra restante tras la degradación

M_0 : Masa inicial de muestra (% Peso)

Como puede observarse en los gráficos anteriores, las muestras de carbón activo *Filtracarb* y de los grafitos *Asbury* y *G-TOP-D1* se queman en un solo tramo, lo que determina que la estructura química de estos materiales permite que se degraden de forma más favorable. Por otra parte, las curvas TG y DTG de la muestra de grafito *UF4* determinan que la degradación ha tenido lugar en dos tramos diferentes. Las temperaturas en las que se producen dichos tramos de pérdida de masa se presentan en la tabla 3 (columnas T_0 y T_f), además del pico máximo (T_{deg}) obtenido a partir de la curva DTG.

La diferencia entre la temperatura final y la inicial se define como el intervalo de reacción con el que se busca estimar el tiempo necesario para lograr la combustión completa de la muestra (Urhán, 2000). Como se ha comentado anteriormente, esta técnica analítica se ha llevado a cabo en presencia de aire a fin de estudiar las condiciones en las que se quema el carbono presente en los materiales, lo que produce una pérdida de materia.

La temperatura a la que comienza la degradación no varía de forma significativa para las muestras (entre los 450 y 510 $^{\circ}C$, a excepción del segundo pico máximo de *UF4*), pero la temperatura final tras la degradación sí que varía en el caso del carbón activo *Filtracarb*. Como se aprecia en la tabla, los tres compuestos gráfiticos necesitan alcanzar una temperatura mayor

para completar la combustión de su estructura química (coinciden entre 820 y 840 °C), pero a los 680 °C el carbón activo ya ha completado su combustión. Como cabe esperar, la temperatura a la que la primera derivada de la curva TG (curva DTG) alcanza su máximo de masa también se ve reducida en el caso de *Filtracarb*, siendo de 645 °C para el carbón activo en comparación con los grafitos, alrededor de 700 y 770 °C.

Los materiales más estables ante esta degradación son los más rígidos o cristalinos, ya que la difusión del oxígeno es peor en este tipo de estructuras químicas (Fernández, C. 2015). Por este motivo, se requerirá alcanzar una mayor temperatura para romper la estructura química de dichos compuestos. El aumento de la temperatura aumenta la presión y, por consiguiente, la velocidad de reacción de las moléculas presentes. Esto favorecerá la degradación progresiva de las moléculas. A partir de estos datos puede determinarse que los compuestos grafiticos poseen una mayor estabilidad térmica frente al carbón activo, debido a su estructura cristalina y estable, ya que se necesita alcanzar mayor temperatura para romper los enlaces que conforman sus átomos, y su pérdida de peso es más prolongada.

Una vez finalizada la combustión de las muestras, los resultados referentes a la pérdida de masa difieren entre sí. Como se detalla en la tabla anterior, el carbón activo *Filtracarb* es el material que menos se ha degradado en el proceso (86,59% de pérdida de masa) en comparación con los grafitos *Asbury* y *G-TOP-D1* (96,35 y 95,84 respectivamente). Por ende, los residuos generados en el caso del *Filtracarb* se ven incrementados (representan un 13,41% frente a los grafitos, con menos del 5%). Esto se debe a que los grafitos están compuestos casi en su totalidad por átomos de carbono, que se degradan en el mismo intervalo de temperatura, a diferencia del carbón activo, que contiene un mayor número de sustancias químicas distintas, como son las cenizas y material inorgánico (óxidos de Si, de Al...). Estos compuestos se identificarán y cuantificarán más adelante a través de la microscopía SEM y EDX.

Además, en el caso de los grafitos *UF4* y *G-TOP-D1* se aprecia una diferencia significativa en los tramos de la DTG, ya que el grafito *G-TOP-D1* presenta dos máximos en comparación con el grafito *UF4*, que sólo presenta uno. Esto puede deberse a que el tratamiento de exfoliación previa aplicado al *G-TOP-D1* permite que el material se queme mejor al contener más grupos oxigenados en su superficie. Por lo que puede determinarse que el tratamiento de exfoliación aplicado al grafito *G-TOP-D1* ha aumentado la presencia de grupos oxigenados, favoreciendo el incremento de la capacidad de adsorción.

4.1.3 Espectroscopía Raman

Los materiales carbonosos presentan un espectro Raman determinado en función de las características estructurales que presenten. Estos materiales presentan unos espectros Raman en los que destacan dos bandas principales. Dichas bandas se denominan D y G y se sitúan alrededor de los 1580 cm^{-1} y los 1320 cm^{-1} respectivamente. (Marquina, j. 2007; Sadezky et al. 2005). Una banda G muy intensa y definida es característica de materiales gráfiticos con elevado grado de cristalinidad, ya que se corresponde con la hibridación de los anillos de carbono que forman las capas de grafeno (Sadezky et al. 2005; Tuinstra y Koeing, 1970) Por otra parte, la banda D aparece debido a vibraciones provocadas por la presencia de defectos en los átomos de carbono que forman los anillos, por lo que está relacionada con el grado de desorden de la estructura gráfitica (Álvarez, L. 2017).

Según la bibliografía de referencia, las bandas ubicadas en torno a 2700 cm^{-1} y a 3170 cm^{-1} aparecen como sobretonos de las bandas D y G respectivamente, por lo que se las ha denominado bandas 2D y 2G (Sadezky et al. 2005). Se ha observado un cambio significativo en la forma de la banda 2D en función del número de capas de grafeno (Castillo, John. 2018) por lo que es posible determinar las capas que conforman los cristales de grafito.

A continuación se presenta un ejemplo de los espectros característicos del grafeno monocapa y del grafito, donde puede apreciarse que la banda G del grafito es muy elevada y la banda D ni siquiera aparece representada debido a su estabilidad química y estructural.

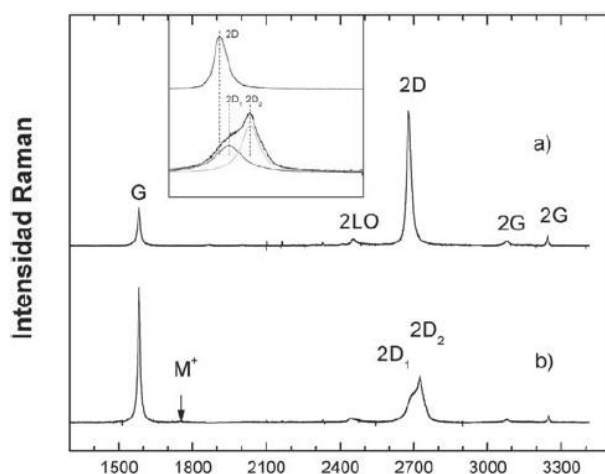


Figura 36. Espectro Raman característico de a) Grafeno monocapa y b) Grafito. (Marquina, J. 2007)

Los resultados obtenidos para los cuatro materiales carbonosos se presentan a continuación en dos gráficos, además de una tabla en la que se recogen los datos referentes a las intensidades de las bandas D, G y 2D y sus cocientes.

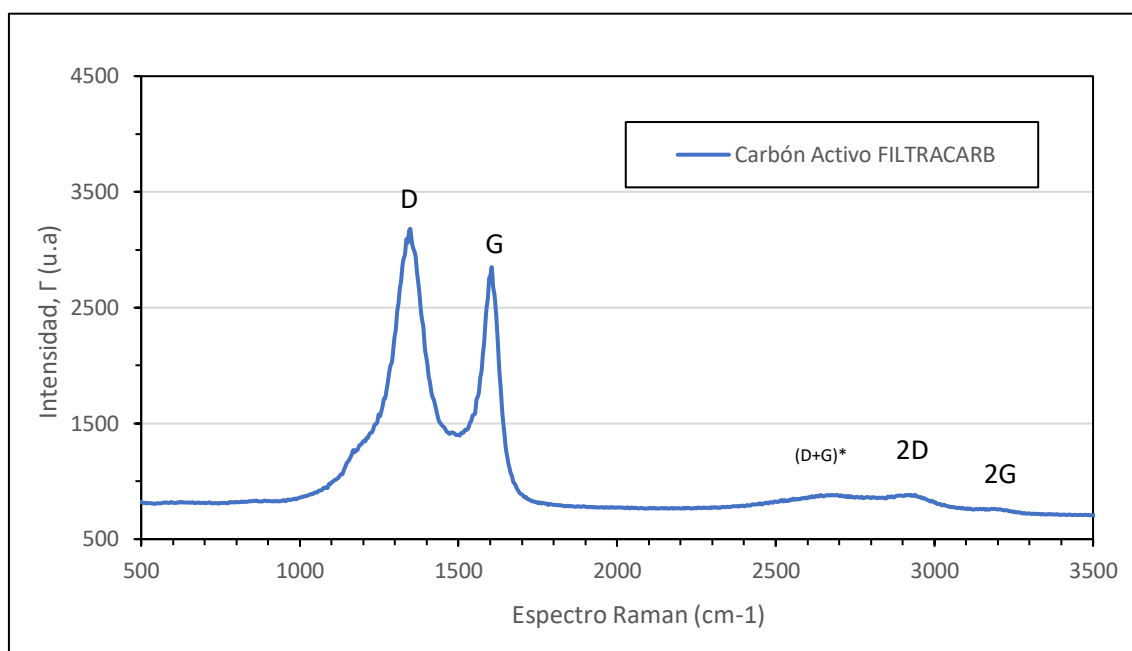


Figura 37. Espectros Raman obtenidos para la muestras de carbón activo Filtracarb.

Como puede observarse en el gráfico, el carbón activo *Filtracarb* presenta un espectro Raman típico de este tipo de materiales. Como se ha explicado anteriormente, la banda D se encuentra estrechamente relacionada con el grado de desorden de la estructura molecular que presentan los materiales, por lo que puede determinarse que el carbón activo presenta una estructura con un elevado número de imperfecciones y espacios entre los planos basales de carbono que lo conforman. A mayor escala, estos espacios generan los poros que contienen los centros activos donde se desarrolla el proceso de adsorción, por lo que el desorden molecular que presenta el carbón activo favorece dicho proceso. Por ello, los resultados obtenidos para el espectro Raman de *Filtracarb* se corresponden a las características estructurales propias del carbón activo, explicadas en el apartado 1.2.5 *Materiales adsorbentes*.

En cuanto a la banda G, también presenta una elevada intensidad. Como se ha explicado anteriormente, esta banda se relaciona con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono presentes en la estructura química, que es la que conforma las capas bidimensionales de grafeno. Por ello también puede determinarse que el carbón activo posee pequeños cristales con muchas capas cortas de grafeno, que forman los poros y las imperfecciones en la estructura.

Cabe destacar la presencia de un pico significativo que aparece en el espectro Raman del carbón activo *Filtracarb* a 2934 cm^{-1} , además de otro pico en los espectros de los tres grafitos a 2440 cm^{-1} . El origen de estas bandas es controvertido aunque en base a un estudio realizado a materiales gráfiticos se determinó que podrían deberse a la combinación de las bandas D y G en el caso de una banda 2959 cm^{-1} y de las bandas D y T en el caso de la banda a 2440 cm^{-1} (del Corro, Elena. 2011). En el ANEXO IV se presenta la tabla en la que se determinan las bandas en función de la frecuencia a 488 nm y a 514 nm .

A continuación se muestran los espectros Raman obtenidos para los materiales gráfiticos.

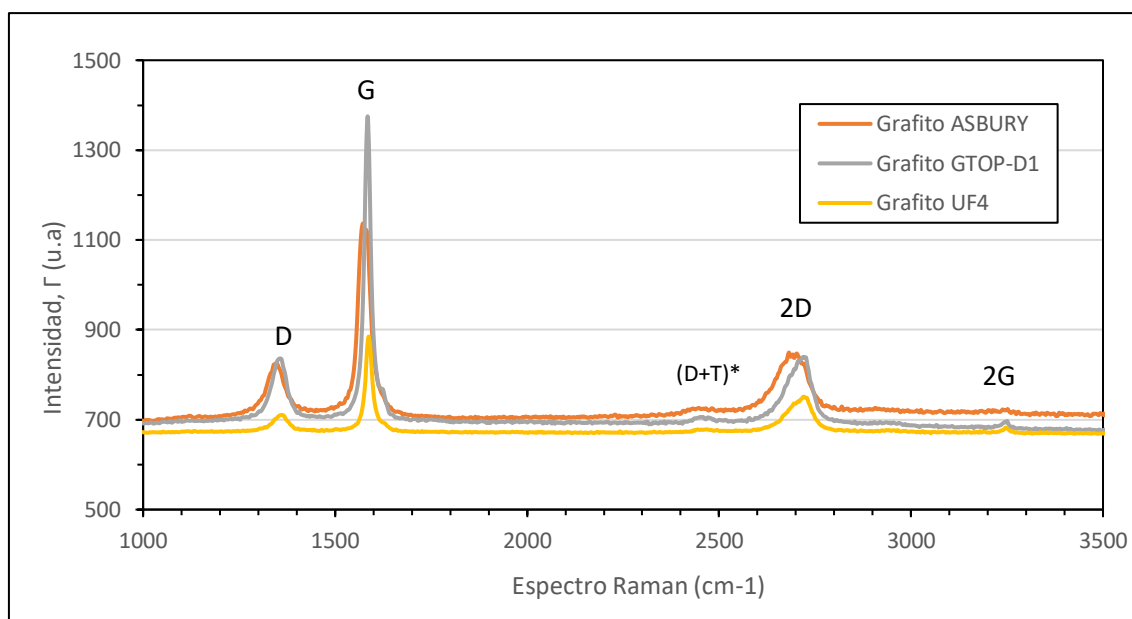


Figura 38. Espectros Raman obtenidos para las muestras de los tres grafitos en estudio.

Debido a la estabilidad estructural de las capas que conforman el grafito, los espectros Raman obtenidos para los 3 materiales presentan una banda D muy reducida, más ancha y pequeña que la obtenida para el carbón activo *Filtracarb*. Por ello, puede deducirse que dichos materiales presentan una estructura prácticamente cristalina, con escasas imperfecciones. Estos resultados concuerdan con el espectro Raman del grafito expuesto en la figura 30 (Marquina J. 2007). Cabe señalar que la banda D y la 2D se presentan con una intensidad prácticamente similar.

Por otra parte, la banda G se presenta en mayor magnitud con respecto a la banda D, describiendo la base más estrecha y el pico muy marcado. Los resultados son los esperados, ya que esta banda determina un alto grado de cristalinidad en la estructura de los anillos que forman las capas gráficas, sin apenas defectos. El grafito que presenta una banda D más alta

es el *G-TOP-D1*, seguido por el grafito *Asbury* y el grafito *UF4*. Los datos obtenidos son interesantes ya que los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* proceden del mismo material carbonoso, pero las bandas G que describen sus espectros Raman difieren de forma significativa, situando a la banda G del grafito *Asbury* en el término medio de los tres espectros a pesar de ser un compuesto gráfitico diferente.

A continuación se presentan los datos cuantitativos del desplazamiento Raman, ν (cm^{-1}), además de las intensidades que ha presentado cada banda, Γ (cm^{-1}). Se incluyen los por lo que también se ha incluido en el análisis y se ha calculado el cociente de I2D/IG, que permite cuantificar el número de capas de grafeno que conforman el material.

Tabla 4. Resultados obtenidos a partir de las bandas de los espectros Raman de los cuatro materiales adsorbentes.

Material	IG	ID	I2D	ID/IG	I2D/IG
<i>Filtracarb</i>	2081,08	2391,14	101,74	1,15	0,048
<i>Asbury</i>	431,26	112,13	141,66	0,26	0,328
<i>G-TOP-D1</i>	683,59	143,1	145,6	0,21	0,21
<i>UF4</i>	212,64	36,2	75,92	0,17	0,35

Como puede observarse, el cociente de intensidades de las bandas ID/IG se ve incrementado de forma significativa en el caso de *Filtracarb*, ya que presenta una banda D más alta que la banda G, indicando una estructura gráfitica desordenada y con imperfecciones. Por otra parte, los cocientes de los grafitos disminuyen al tratarse de compuestos con estructuras carbonosas más estables y cristalinas, siendo el grafito *Asbury* el que mayor grado de desorden presenta.

Le sigue el grafito *G-TOP-D1*, ya que su cociente ID/IG se ve incrementado en comparación con el *UF4*. Esto determina que el tratamiento de exfoliación previa aplicado a *G-TOP-D1* ha conseguido aumentar en cierta medida el grado de desorden de las capas gráficas, lo que se traduce en mayor capacidad de adsorción.

El cociente I2D/IG tiende a disminuir con la presencia de defectos, debido a que provocan imperfecciones en la red de carbono. Por ello, los resultados obtenidos en cuanto al carbón activo *Filtracarb* también concuerdan con lo esperado, ya que disminuye en comparación con los grafitos. Puede decirse que estos presentan una estructura más estable y sin defectos, y cabe añadir que el *G-TOP-D1* es el que menor cociente I2D/IG presenta, por lo que el tratamiento ha incrementado las imperfecciones en mayor o menor medida.

4.1.4 Difracción de Rayos X (XRD)

A continuación se muestran los espectros de difracción de rayos X de los materiales carbonosos.

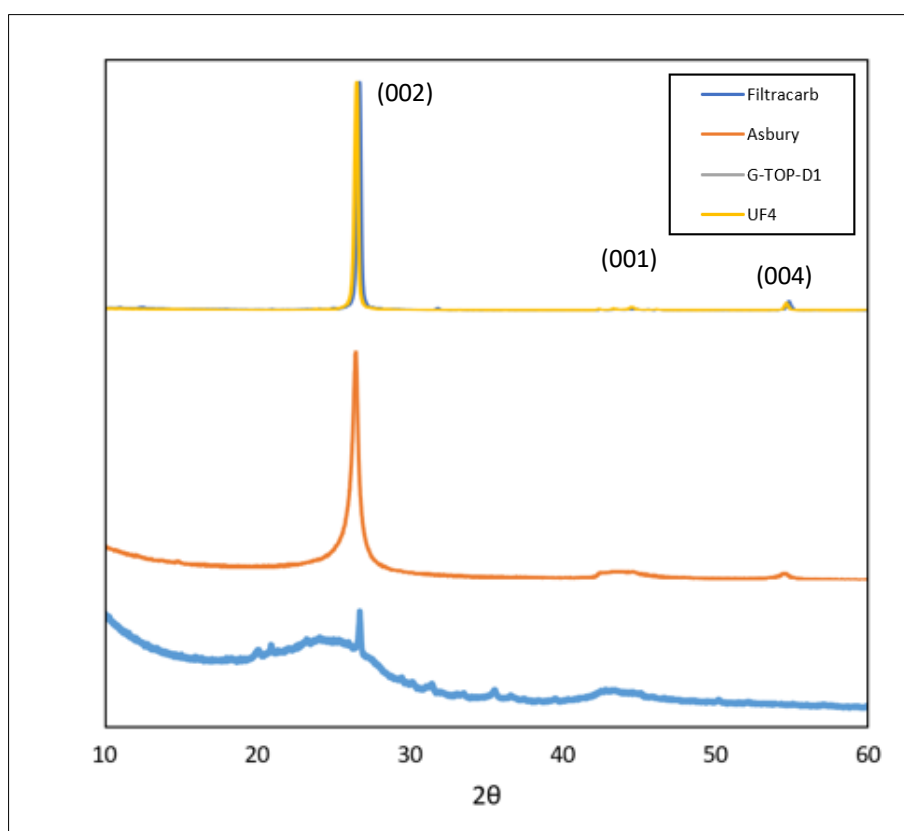


Figura 39. Espectros de difracción de rayos X obtenidos para los cuatro materiales carbonosos.

Los resultados obtenidos reflejan claras diferencias entre el carbón activo *Filtracarb* y los tres grafitos. Para el caso de los grafitos, presentan un pico muy elevado y definido para valores de $2\theta = 26,5^\circ - 26,7^\circ$. Esta reflexión está asociada al plano (002) e indica la presencia de una estructura hexagonal típica de materiales carbonosos, con elevada cristalinidad. Por otra parte, *Filtracarb* presenta un pico ancho y de baja intensidad, lo que refleja la presencia de desorden en el apilamiento de las capas gráficas, además del pequeño tamaño de los microcristales que conforman el material (Reyes y Meléndez, 2015; Ceja y Arizaga, 2010). Además, la línea base que presenta el carbón activo *Filtracarb* está menos definida, debido a que es poco cristalino.

Comparando los tres materiales gráfiticos, el grafito *Asbury* presenta un pico (002) ligeramente más ancho en su base que los obtenidos para los otros dos grafitos, lo que denota un mayor grado de desorden y, por ende, un mayor número de poros e imperfecciones. Esto concuerda con los resultados de área BET y de los espectros Raman.

A partir de los resultados obtenidos se han calculado los siguientes parámetros utilizando las ecuaciones descritas en el apartado 3.2.4 *Difracción de Rayos X (XRD)* de este informe.

Tabla 5. Resultados obtenidos de los espectros de difracción de Rayos X (pico 002) de los cuatro materiales carbonosos.

	2θ	β	d002	L_c	L_a	n capas	DG	Ic
<i>Filtracarb</i>	26,67	0,67	0,334*	12,18	0,024	37	175,84	0,19
<i>Asbury</i>	26,48	0,53	0,336	15,39	0,019	46	185,57	0,46
<i>G-TOP-D1</i>	26,72	0,27	0,333	30,23	0,009	91,64	221,55	0,96
<i>UF4</i>	26,52	0,21	0,334	38,87	0,007	117,41	238,66	1,09

2θ : Ángulo de difracción ($^\circ$)

β : Ancho del pico a la mitad de su altura ($^\circ$)

d002: distancia interlaminar al plano basal (nm)

L_c : Tamaño o espesor del cristal (nm)

L_a : Tamaño del plano basal (nm)

n capas: Número de capas gráficas

DG: Grado de Gratifización

Ic: Índice de Cristalinidad

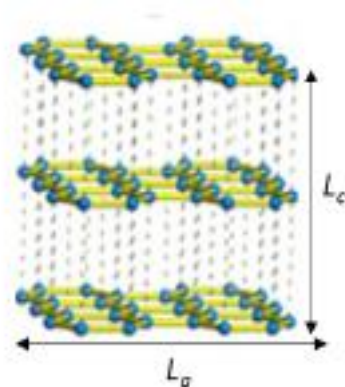


Figura 40. Representación de las dimensiones del cristal y de las capas gráficas, L_c y L_a .

Como puede observarse, la distancia entre las capas gráficas que conforman los diferentes materiales es muy similar para el ángulo de difracción del plano (002). Estos datos cuadran con la bibliografía consultada, ya que se ha determinado que la distancia a la que se encuentran los planos basales del grafito se aproxima a 0,335 nm. En cuanto al tamaño del cristal (L_c), *Filtracarb* presenta los cristales más pequeños, seguido del grafito *Asbury*, lo que se traduce en un mayor número de bordes en las capas gráficas con el consiguiente aumento de átomos de carbono

sin enlazar. Como es de esperar, este aumento de imperfecciones en la estructura gráfica favorece la creación de centros activos en los que el lindano pueda quedar adsorbido, por lo que el grafito *Asbury* tendrá mayor capacidad de adsorción que los otros dos grafitos. Como puede observarse, el número de capas gráficas también aumenta conforme aumenta la estabilidad de los materiales, siendo *Filtracarb* de nuevo el que menores valores presenta.

Los parámetros L_a y L_c se han estimado a partir de las ecuaciones 6 y 7, y los valores obtenidos concuerdan con los demás, en los que tanto el carbón activo como el grafito *Asbury* presentan cristales más pequeños, con menos capas y más bordes en las capas basales. Además, el grado de grafitación del material está relacionado con el tamaño de los cristales además de la distancia interlaminar, como se presenta en la Ecuación 8. Los resultados obtenidos determinan que el grafito *UF4* es el que mayor grado de grafitación presenta, y el que menos el carbón activo *Filtracarb*. El grafito *Asbury* también tiene menor grado de grafitación que los otros dos grafitos, lo que concuerda con los resultados esperados, siendo este menos estable y ordenado. En cuanto al grado de cristalinidad (I_c) este aumenta de forma proporcional al grado de grafitación, por lo que se incrementa para estos grafitos. Estos resultados concuerdan con lo observado en Raman, ya que el grafito *G-TOP-D1* un menor índice de cristalinidad y de grafitación, lo que determina que el tratamiento ha funcionado aunque no de forma significativa.

4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A continuación se presentan las imágenes TEM obtenidas para los tres materiales gráficos. Los aumentos elegidos para comparar las imágenes han sido 1000 nm, 500 nm y 200 nm.

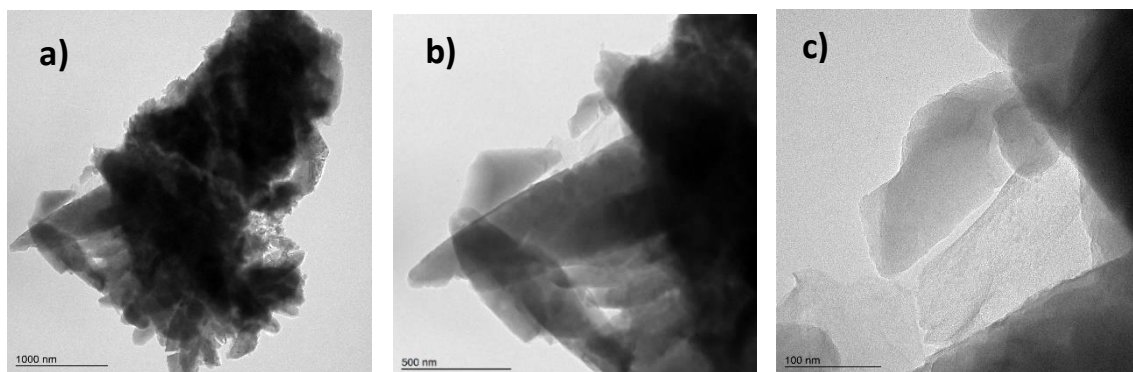
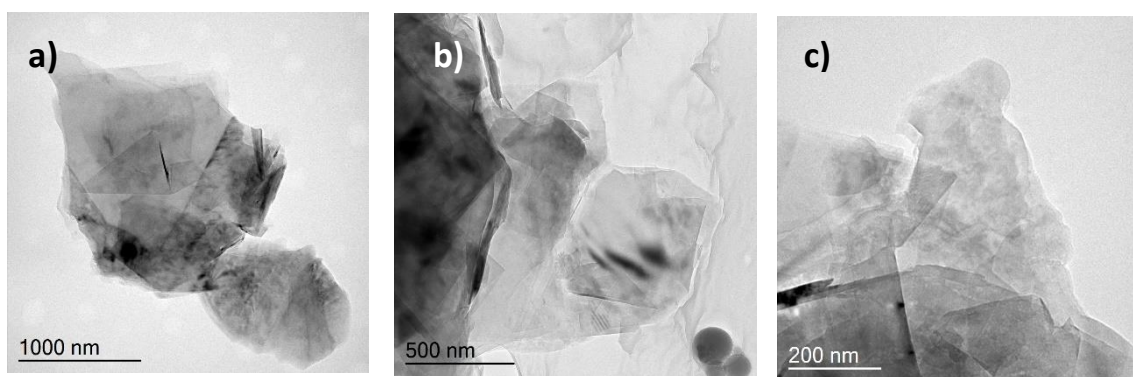
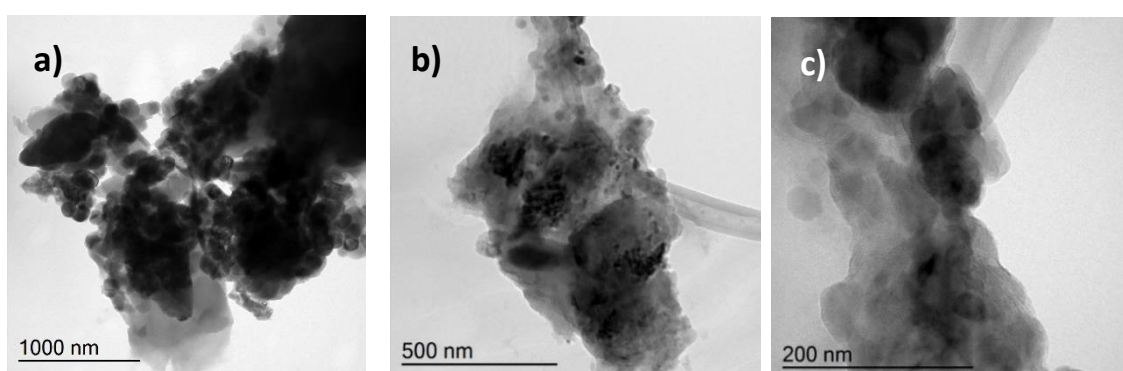


Figura 41, 42 y 43. Imágenes TEM obtenidas para el grafito *Asbury* a) 1000 nm b) 500 nm c) 200 nm



Figuras 44, 45 y 46. Imágenes TEM obtenidas para el grafito GTOPI1 a: a) 1000 nm b) 500 nm y c) 200 nm



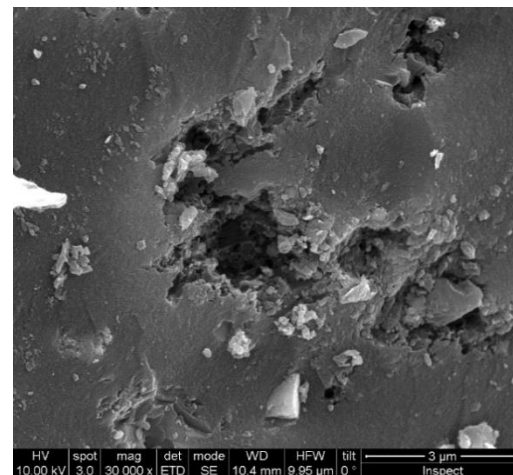
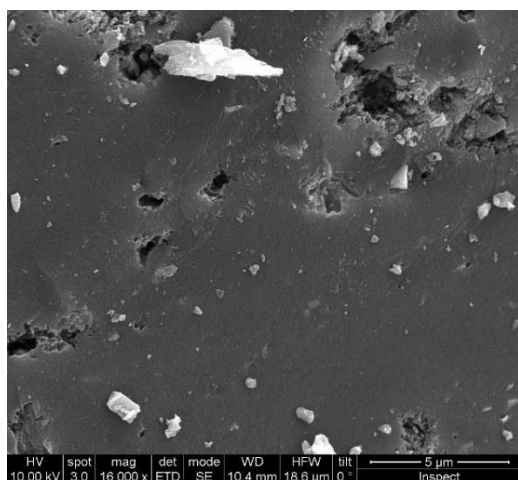
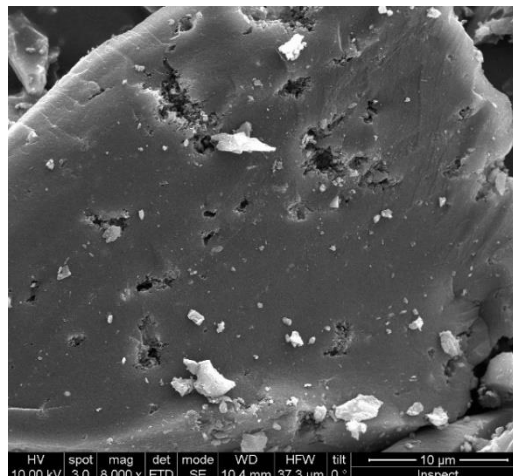
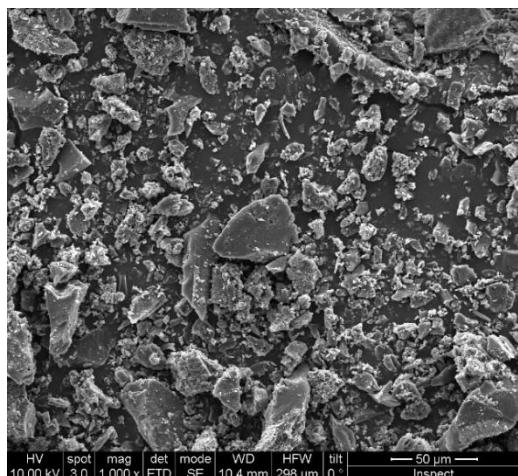
Figuras 47, 48 y 49. Imágenes TEM obtenidas para el grafito UF4 a: a) 1000 nm, 500 nm y 200 nm..

Como puede observarse en las imágenes TEM obtenidas, en las tres muestras de grafito se puede apreciar con bastante claridad la forma de las capas gráficas. Estas describen formas rectangulares y geométricas, lo que corresponde con los bordes de las capas en los que se encuentran los centros activos en los que ocurre la adsorción.

4.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX

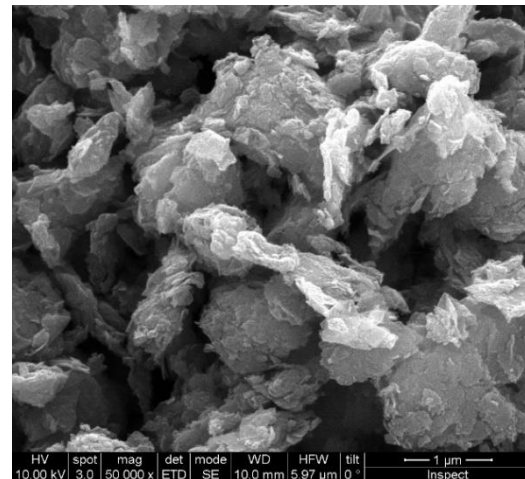
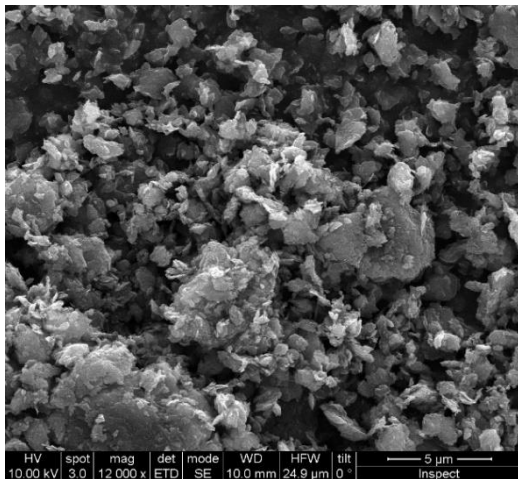
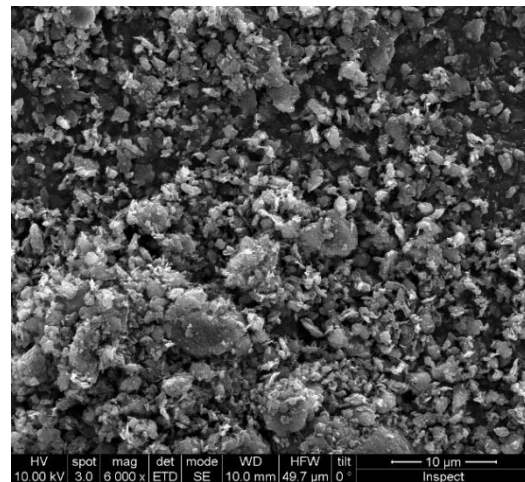
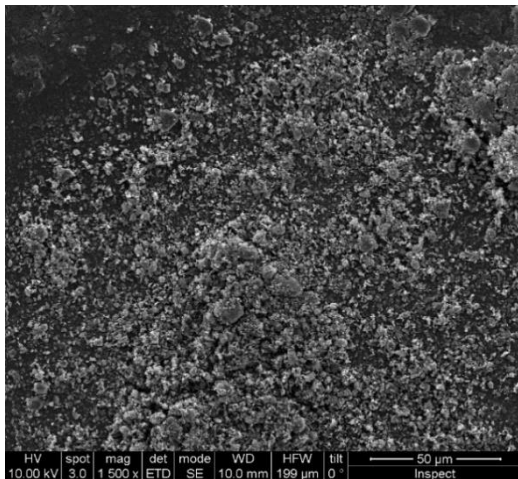
A continuación se presentan las imágenes obtenidas a partir de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para cada uno de los materiales carbonosos en diferentes aumentos (50 μm , 10 μm , 5 μm , 3 μm en el caso de *Filtracarb* y 1 μm para los grafitos).

Filtracarb



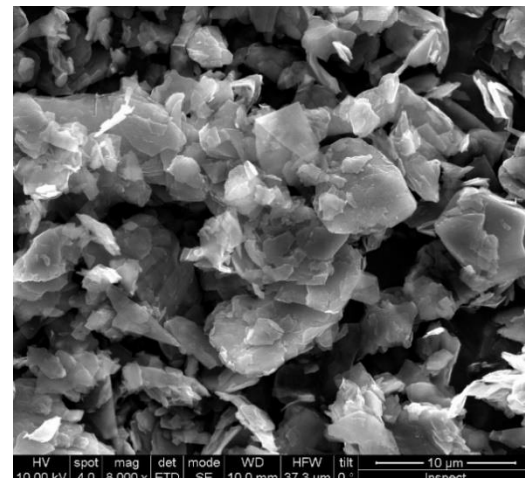
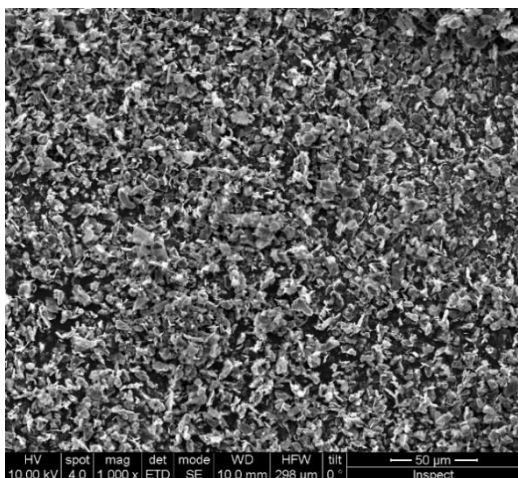
Figuras 50, 51, 52 y 53. Imágenes SEM del carbón activo Filtracarb a 50 μm , 10 μm , 5 μm

Asbury

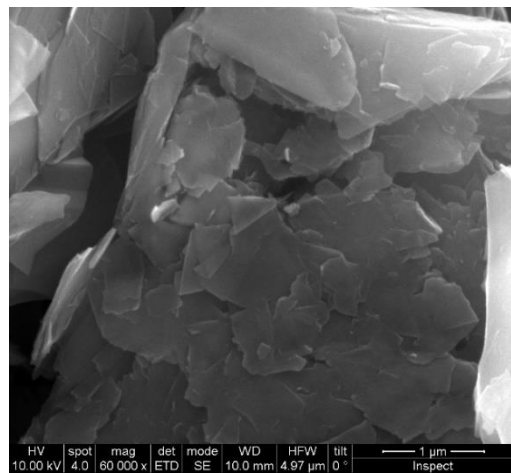
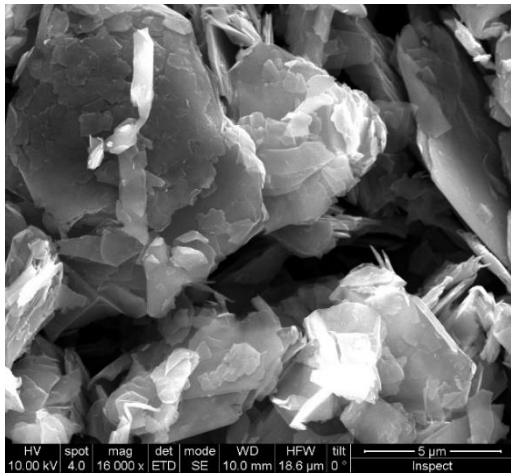


Figuras 54, 55, 56 y 57. Imágenes SEM del grafito Asbury a 50 μm, 10 μm, 5 μm y 1 μm.

G-TOP-D1

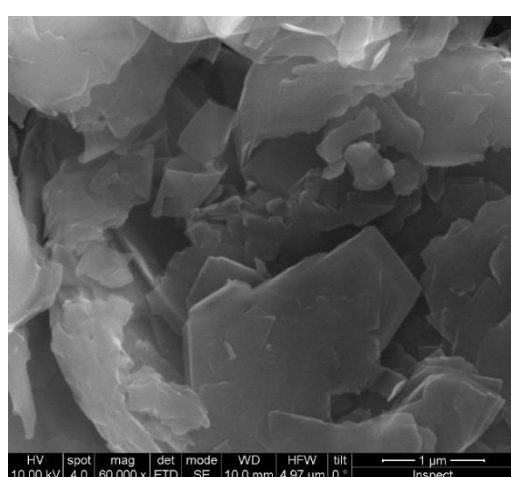
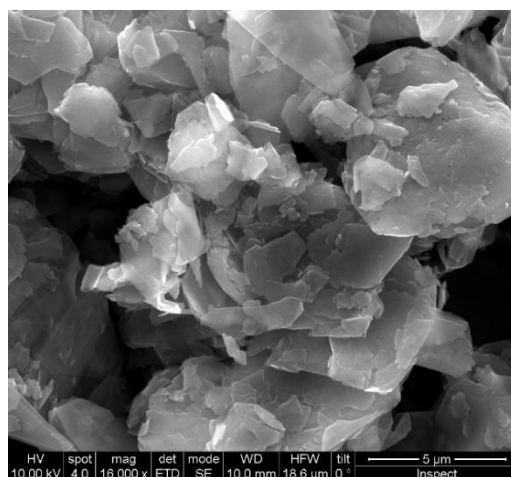
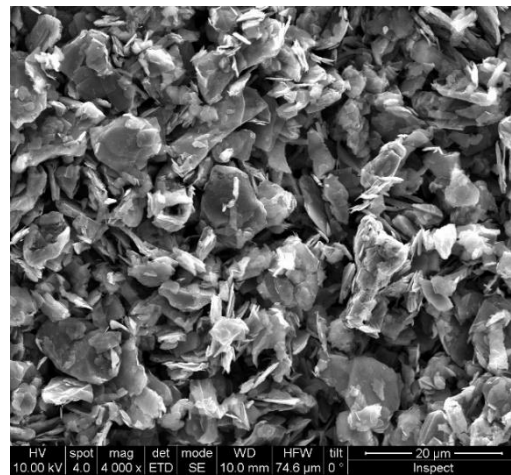
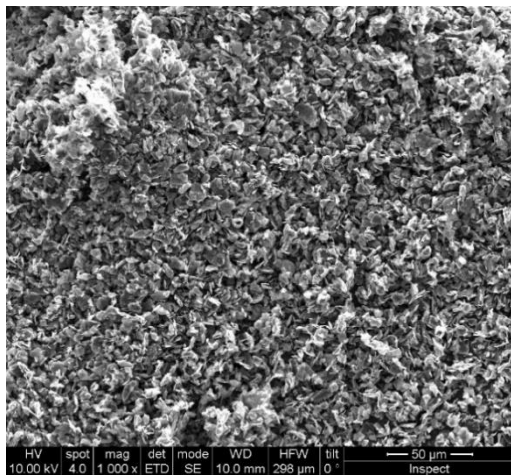


Figuras 58 y 59. Imágenes SEM del grafito G-TOP-D1 a 50 μm y 10 μm.



Figuras 60 y 61. Imágenes SEM del grafito G-TOP-D1 a 5 μm y 1 μm .

UF4



Figuras 62, 63, 64 Y 65. Imágenes SEM del grafito UF4 a 50 μm , 10 μm , 5 μm y 1 μm .

Como puede observarse en las imágenes anteriores, el carbón activo *Filtracarb* presenta una estructura más heterogénea, con granos de distintos tamaños y formas dispuestos desordenadamente. A un aumento de 50 μm , se observa que los granos se encuentran más separados y desordenados entre sí, dejando más espacio entre ellos. En dicho aumento, los tres grafitos presentan una disposición mucho más homogénea y uniforme. El tamaño de los granos es muy similar y se encuentran más próximos unos con otros, por lo que el espacio entre ellos se ve muy reducido con respecto al carbón activo (menor superficie específica).

En los grafitos puede observarse con más detalle la estructura laminar de las capas gráficas que los conforman. Para el caso de los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* la disposición y morfología de los granos es prácticamente la misma, presentando pocos espacios entre ellos. Esto es debido a que, como se ha mencionado anteriormente, se trata del mismo material habiéndole aplicado un tratamiento previo que aumente su capacidad de adsorción. Podría esperarse un aumento apreciable en la densidad de poros que presenta el *G-TOP-D1* (*UF4* tratado previamente), pero apenas se nota diferencia entre las imágenes. Por ello vuelve a confirmarse que el proceso de exfoliación previa no ha supuesto cambios notables en la estructura del grafito, por lo que no ha sido muy eficiente a la hora de aumentar la capacidad adsorbente del mismo.

Por otra parte, sí se aprecian diferencias notables entre el grafito *Asbury* y el *G-TOP-D1* (y *UF4*), ya que se trata de compuestos gráfiticos diferentes. El grafito *Asbury* presenta granos de tamaños más variados, agrupados dejando espacios más amplios entre ellos. Además, describen una forma más afilada y “escarpada”, lo que genera un aumento de la superficie específica del material. En comparación con el grafito *G-TOP-D1*, este presenta una estructura más uniforme que impide la formación de espacios, con granos de cantos redondeados y muy próximos entre sí. Por ello, se espera que el grafito *Asbury* presente una mayor capacidad de adsorción que el *G-TOP-D1*.

Para el caso de estudio, podría catalogarse al grafito *Asbury* como un material intermedio entre el carbón activo *Filtracarb* y el grafito *G-TOP-D1*, ya que sus características morfológicas y estructurales le confieren la estabilidad cristalina propia del grafito, además de una mayor densidad y distribución de los poros presentes entre sus granos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), en la que se cuantifican los componentes presentes en la imagen SEM tomada previamente de cada material. Los datos se presentan en % en peso y % atómico.

Tabla 6. Resultados de la composición de las cuatro muestras por EDX expresados en % Peso y % Atómico.

	Filtracarb		Asbury		G-TOP-D1		UF4	
	% Peso	% Atóm	% Peso	% Atóm	% Peso	% Atóm	% Peso	% Atóm
Carbono	80,41	89,79	80,99	88,83	90,37	92,85	94,45	95,78
Oxígeno	10,49	8,79	12,60	10,38	8,79	6,78	5,55	4,22
Aluminio	0,38	0,19	-	-	-	-	-	-
Silicio	0,38	0,18	-	-	0,85	0,37	-	-
Paladio	8,35	1,05	6,40	0,79	-	-	-	-
Relación C/O	10,21		8,56		13,69		22,69	

Como se observa en la tabla, los cuatro materiales están constituidos por carbono en su mayor parte, presentando diferentes proporciones de oxígeno. El grafito UF4 sólo contiene carbono y oxígeno, y es el que más carbono contiene. Estos resultados corroboran lo observado en los TGA-aire. Por otra parte, tras su exfoliación, el grafito *G-TOP-D1* presenta una menor proporción de carbono debido al aumento de los grupos oxigenados presentes en superficie. Esto se debe a que ha sido sometido a un proceso de oxidación-reducción en el tratamiento previo, oxidando parte de los enlaces con el carbono a fin de aumentar la afinidad de las moléculas de lindano en la superficie del sólido. Este tiene menos proporción de carbono en su estructura, lo que se traduce en defectos que favorecen la adsorción. El carbón activo *Filtracarb* es el que menos carbono contiene, con un valor muy similar al que presenta el grafito *Asbury*.

Además, el análisis químico superficial (EDX) muestra la presencia de impurezas en la superficie externa (óxidos de Si y Al), aunque en menor medida que en el promedio de la muestra, indicando que estas impurezas pueden estar intercaladas entre las capas interiores de los materiales. La muestra de *G-TOP-D1* contiene una pequeña cantidad de óxido de Silicio, pero esta no aparece en la muestra de *UF4*. Teniendo en cuenta que son el mismo material, puede deberse a que la muestra de *G-TOP-D1* ha sido contaminada previamente a su análisis EDX. La presencia de Pd puede explicarse ya que este se utiliza para preparar las muestras antes de introducirlas en el laboratorio.

4.2 Isotermas de adsorción

A continuación se presentan las isotermas de adsorción de lindano obtenidas a temperatura ambiente (18 - 20 °C) para los cuatro materiales carbonosos. Los valores para la concentración en el sólido se expresan en mg de lindano por gramo de adsorbente (mg/g). Las isotermas de adsorción obtenidas para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* se presentan conjuntamente para facilitar su comparación.

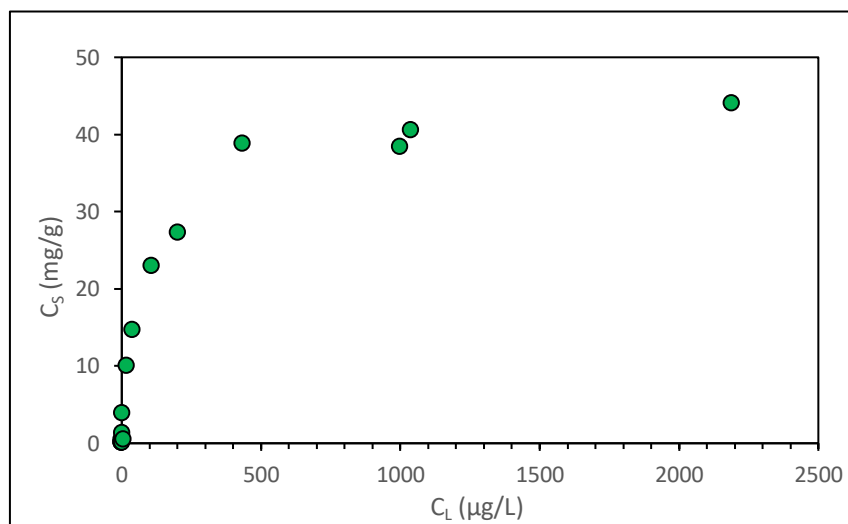


Figura 66. Isotherma de adsorción de lindano del carbón activo Filtracarb.

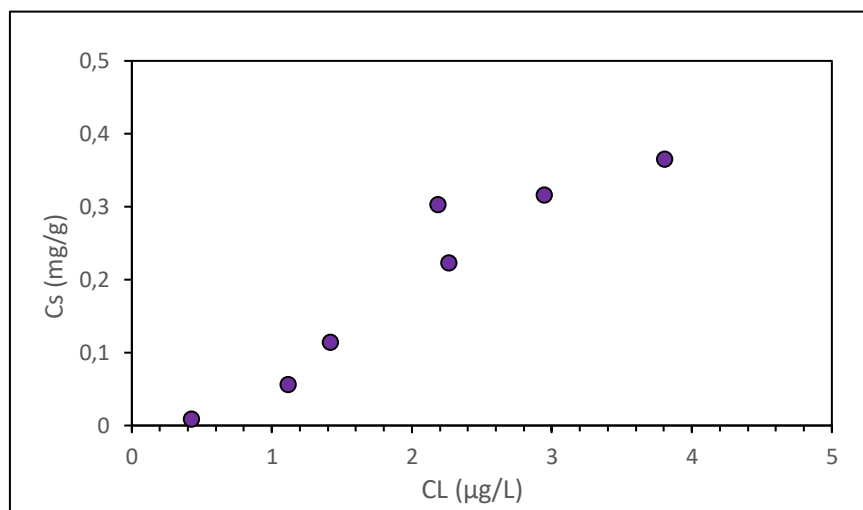


Figura 67. Isotherma de adsorción de lindano del grafito Asbury.

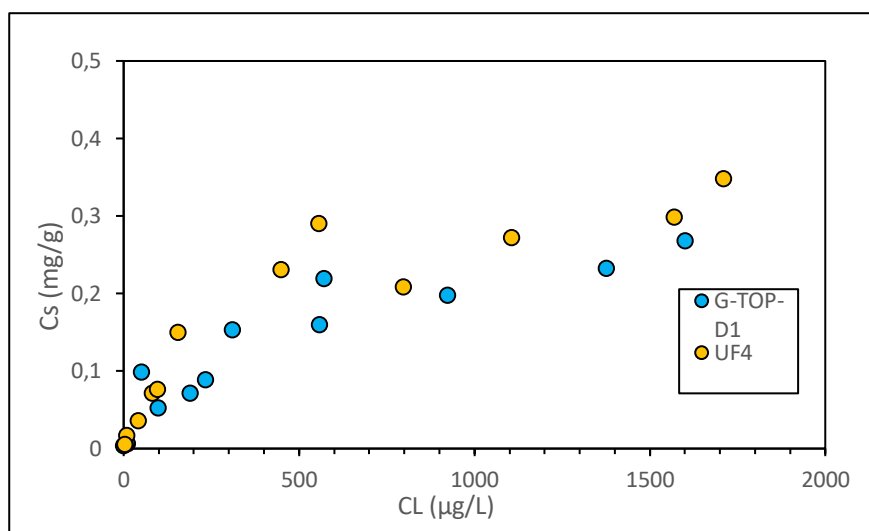


Figura 68. Isotermas de adsorción de lindano de los grafitos G-TOP-D1 y UF4.

Como se observa en los gráficos anteriores, el carbón activo *Filtracarb* ha adsorbido más cantidad de lindano que los grafitos. La isoterma que describe este material en el gráfico 10 muestra que cuando la concentración de lindano adsorbido en el sólido llega alrededor de los 40 mg/g, el proceso alcanza el equilibrio, manteniéndose dicha concentración constante independientemente de la concentración de lindano presente en el líquido. Puede determinarse que esta isoterma es más favorable a concentraciones de lindano en el líquido más bajas, ya que la recta asciende rápidamente en estas concentraciones.

En el caso del grafito *Asbury* los datos obtenidos experimentalmente muestran que no se ha alcanzado la zona de máxima adsorción, siendo su forma más similar a la de una recta. Es decir, no se ha conseguido alcanzar la zona de la isoterma donde la concentración de lindano adsorbida por mg de adsorbente es máxima e independiente de la concentración inicial de lindano en el líquido. Esto es debido a que las concentraciones finales de lindano en el líquido han sido muy bajas en todos los casos ($C_L < 5 \mu\text{g/L}$) para la misma cantidad de adsorbente añadido, y la baja solubilidad del lindano en agua no ha permitido alcanzar concentraciones altas en las disoluciones iniciales de agua destilada. A pesar de ello, si se compara el gráfico 11 con el 12, se observa que el grafito *Asbury* ha conseguido adsorber más cantidad de lindano que los otros dos grafitos, ya que para concentraciones iniciales similares de lindano en agua, *Asbury* ha conseguido reducir las concentraciones finales en mayor medida que los otros dos grafitos. El aumento en la capacidad de adsorción se ve reflejado en la recta que describe *Asbury*, más inclinada con respecto a la concentración en el líquido en equilibrio (C_L).

La figura 68 muestra las isotermas de adsorción de lindano obtenidas para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*. Ambas isotermas describen una recta muy similar, menos inclinada y más progresiva que para *Filtracarb* y *Asbury*. Los valores de C_s obtenidos determinan que el grafito *UF4* ha adsorbido más cantidad de lindano que el *G-TOP-D1* ante concentraciones iniciales similares de lindano en agua. Estos resultados muestran como el tratamiento de exfoliación al que ha sido sometido el grafito *UF4* no mejora las características adsorbentes del sólido. La formación de grupos funcionales oxigenados, defectos en las capas y la separación entre las capas grafénicas no afecta positivamente a las características adsorbentes. En este caso, la formación de estos compuestos parece reducir la accesibilidad a los centros activos o la afinidad del soluto por el adsorbente y dificulta el proceso de adsorción.

A continuación se muestran las isotermas de adsorción de los cuatro materiales carbonosos en función de la adsorción superficial que presenta cada material (obtenida a partir de la Ecuación 16). Los valores del área BET obtenidos para los 4 adsorbentes se encuentran en la tabla 2 de este informe y han sido los siguientes:

Filtracarb: 947 m ² /g	G-TOP-D1: 11 m ²
Asbury: 356 m ² /g	UF4: 13 m ²

Los resultados de adsorción superficial se expresan en función de la concentración de lindano en el líquido en equilibrio ($C_{L,eq}$) como mg de lindano retenido en el sólido por m² de superficie específica del adsorbente.

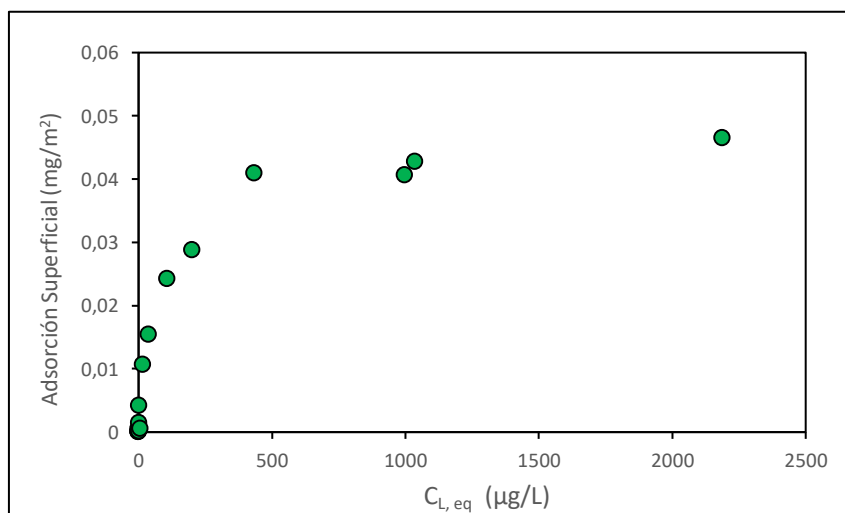


Figura 69. Adsorción superficial del carbón activo Filtracarb

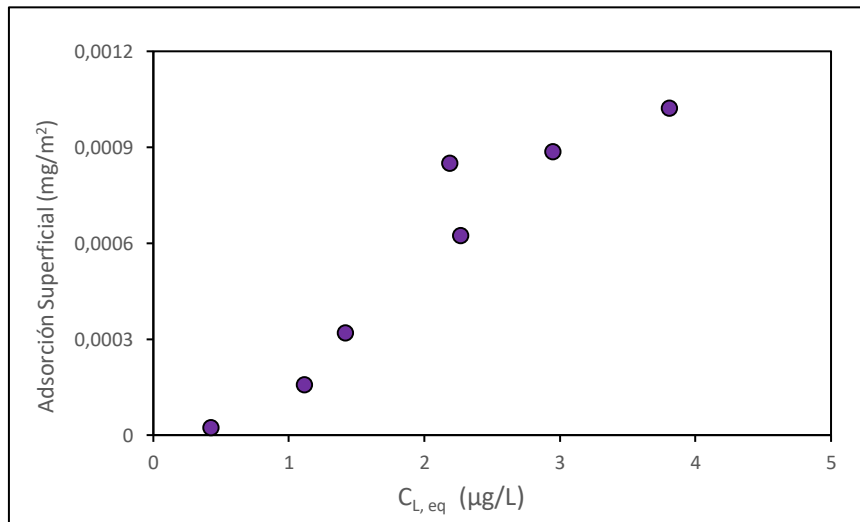


Figura 70. Adsorción superficial del grafito Asbury.

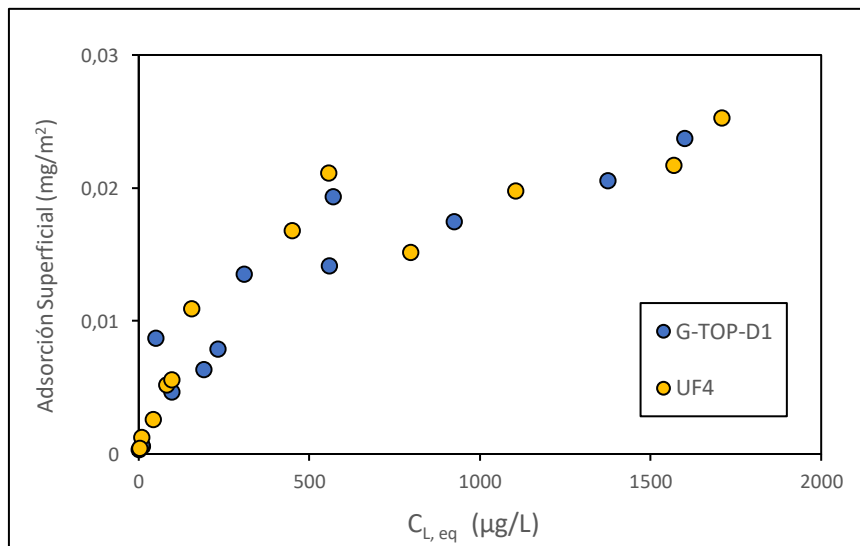


Figura 71. Adsorción superficial de los grafitos G-TOP-D1 y UF4

Como se observa en los gráficos anteriores, las isothermas obtenidas siguen el mismo patrón para los cuatro materiales en estudio. El carbón activo *Filtracarb* presenta mayor adsorción superficial que los grafitos, aunque a bajas concentraciones de lindano en el líquido el comportamiento del grafito *Asbury* es cercano, pudiendo a altas concentraciones de lindano en el líquido acercarse también a los valores que presenta. El grafito *Asbury*, debido a la elevada área superficial que presenta, ha adsorbido más cantidad de lindano que los otros grafitos estudiados, pero la adsorción superficial disminuye ya que mide la cantidad de lindano adsorbida por m^2 de adsorbente. Para el caso del grafito *Asbury* los resultados son diferentes, ya que al haberse obtenido sólo los puntos bajos de la isoterma no es posible obtener los valores

de adsorción máxima. Al haber presentado un área superficial alta por la presencia de mesoporos, su capacidad de adsorción aumenta en comparación con los otros dos grafitos. Además, como el área superficial es menor que para el carbón activo *Filtracarb*, los valores de adsorción específica podrían ser similares.

Los resultados obtenidos para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* muestran que los valores se han distribuido más y las isothermas se han mezclado, debido a que los valores más elevados de concentración de lindano en el *UF4* se han compensado con el aumento de su superficie específica con respecto al *G-TOP-D1*. Al presentar mayor superficie específica, se reduce la cantidad de lindano adsorbido por m^2 , por lo que ambos grafitos muestran los mismos valores de adsorción específica. La recta que describen sigue siendo más progresiva que para *Asbury* y *Filtracarb*, y los valores obtenidos determinan que la adsorción superficial se reduce a la mitad si se compara con el carbón activo *Filtracarb*.

A continuación se presentan las gráficas del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de lindano para los cuatro materiales adsorbentes según los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los valores de concentración de lindano en el sólido se expresan en $\mu g/g$ para los cuatro materiales. Además, se añaden las isothermas en escala logarítmica para comparar mejor los resultados obtenidos.

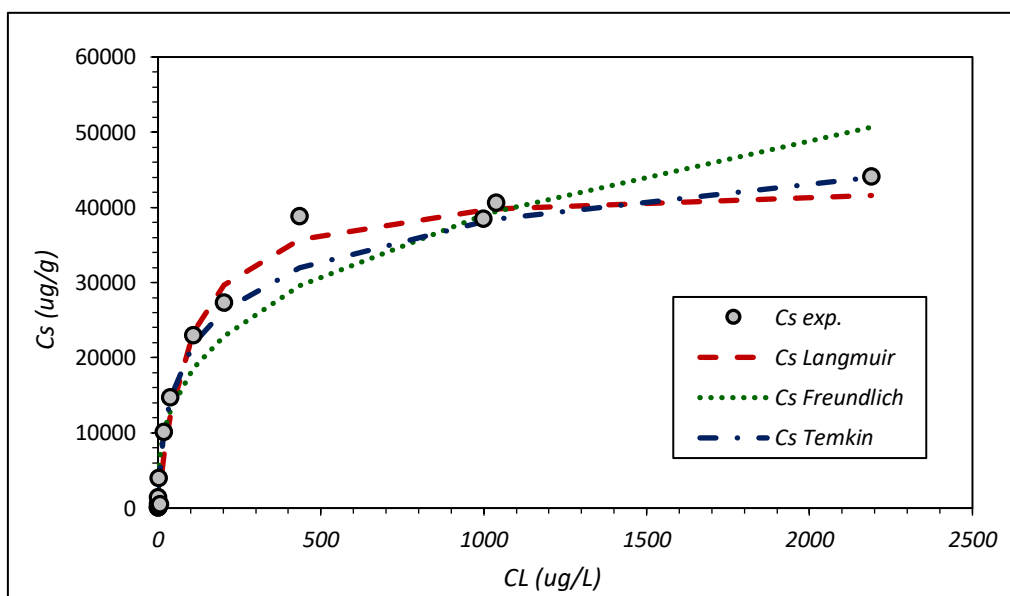


Figura 72. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del carbón activo *Filtracarb* para los tres modelos.

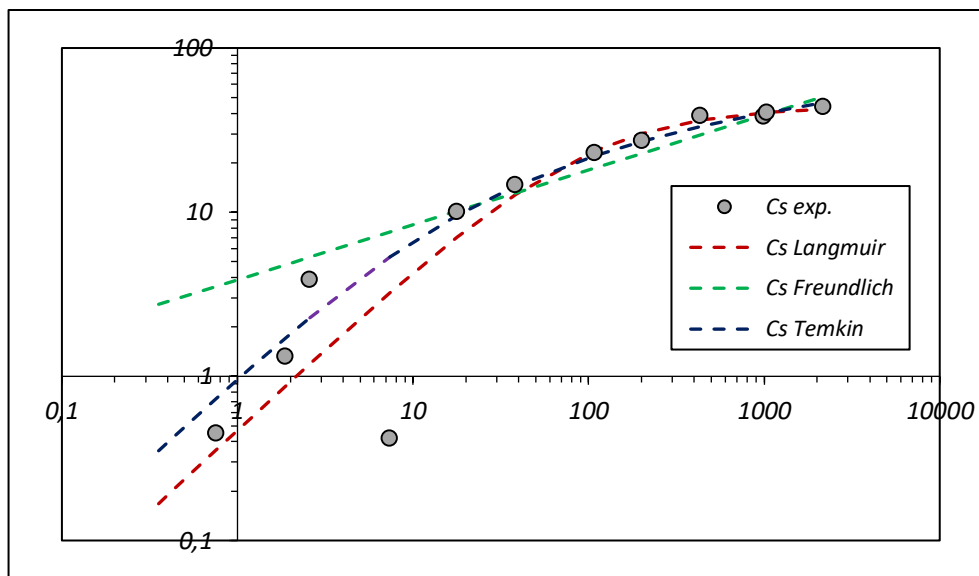


Figura 73. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción de Filtracarb mediante los tres modelos en escala logarítmica.

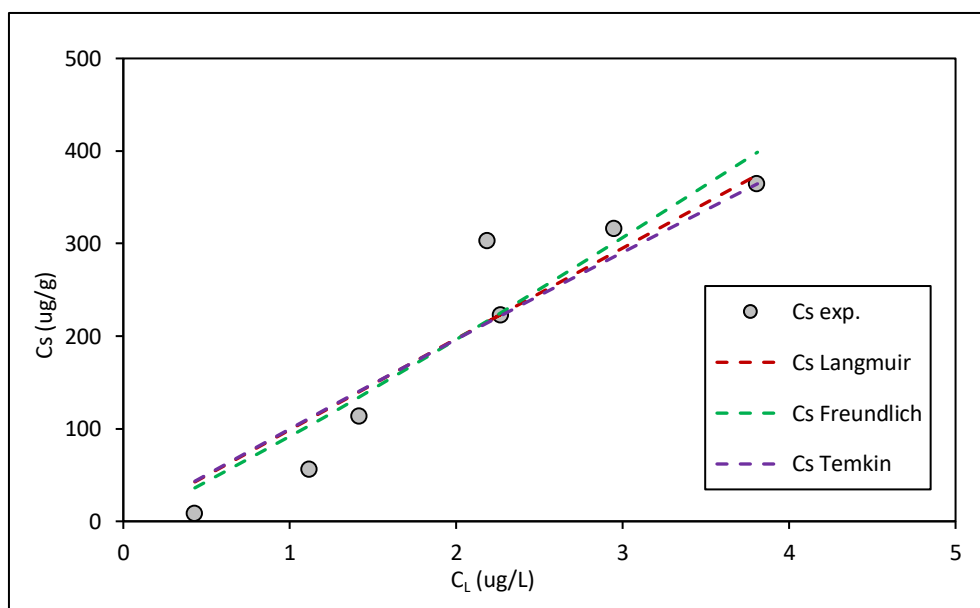


Figura 74. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito Asbury para los tres modelos.

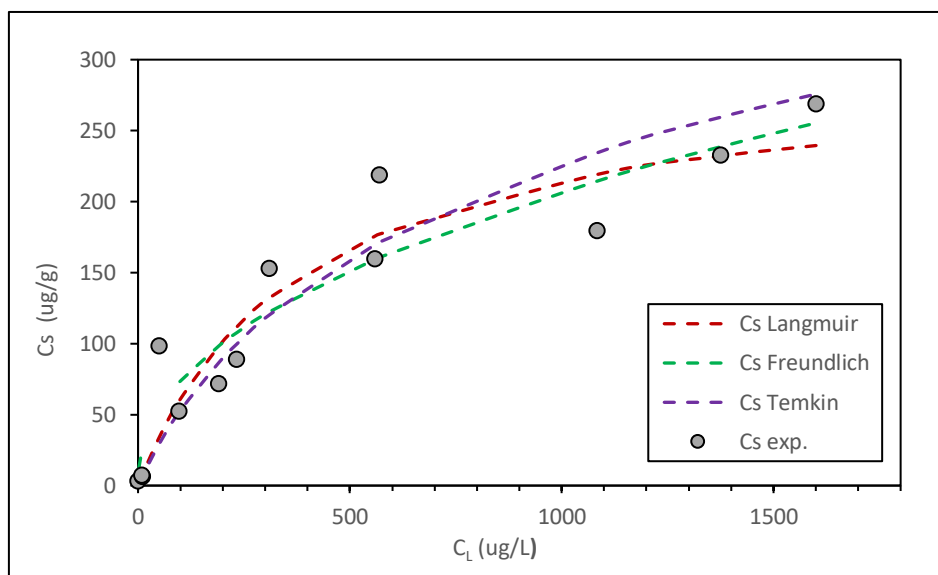


Figura 75. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito G-TOP-D1 para los tres modelos.

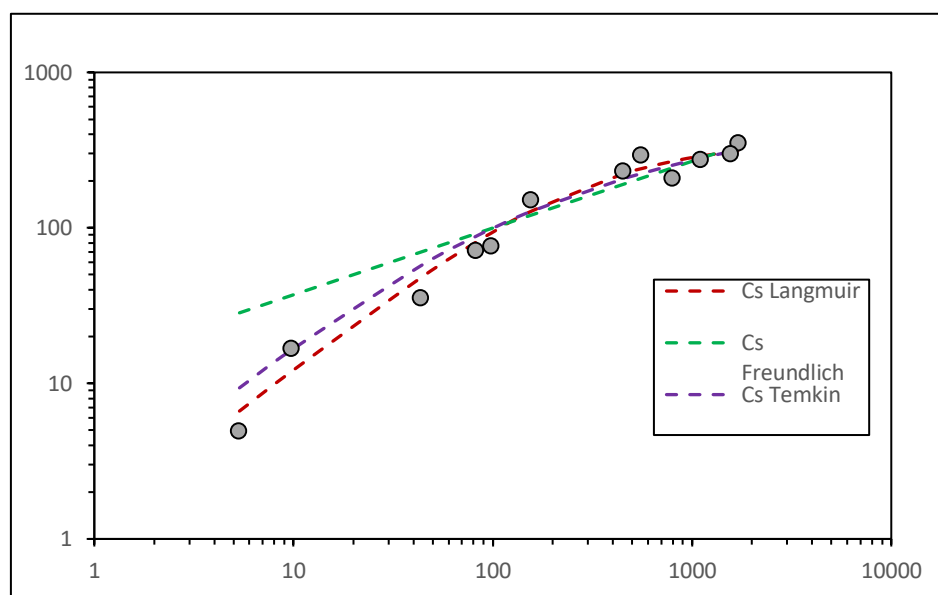


Figura 76. Isotermas de adsorción del grafito UF4 y su ajuste no lineal por los tres modelos

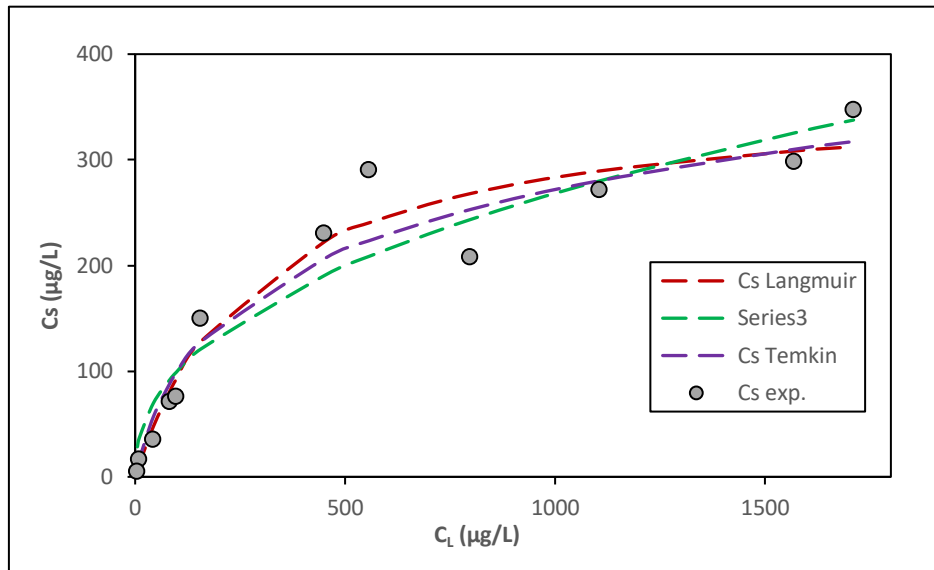


Figura 77. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito UF4 para los tres modelos.

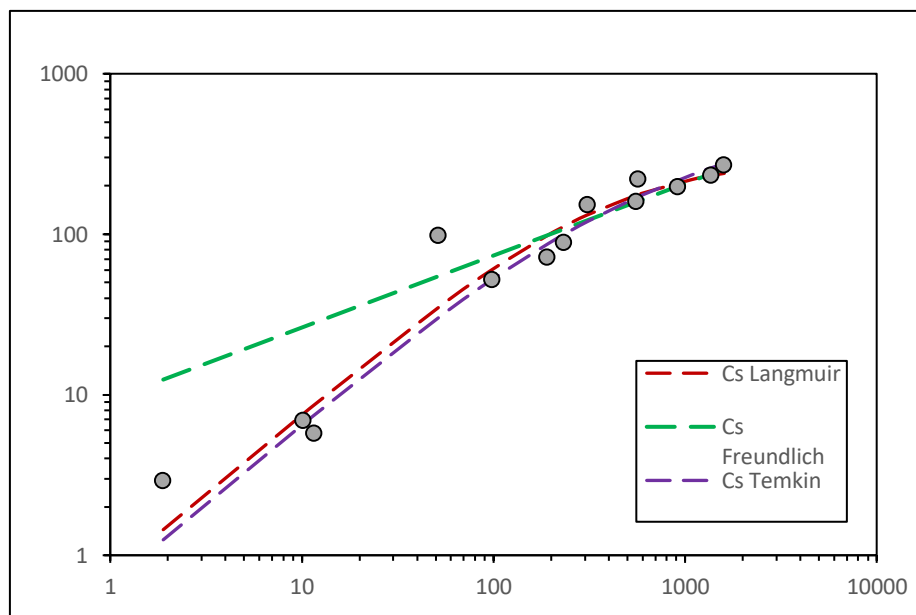


Figura 78. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito UF4 a escala logarítmica.

A continuación se presentan los valores obtenidos tanto para el ajuste lineal (tabla 7) como para el ajuste no lineal (tabla 8) representado en las gráficas anteriores.

Tabla 7. Resultados obtenidos para el ajuste lineal de las isothermas y los parámetros de adsorción correspondientes.

Filtracarb		Asbury		G-TOP-D1		UF4	
Modelo de Temkin		Modelo de Temkin		Modelo de Temkin		Modelo de Temkin	
b_T	0,44	b_T	13,69	b_T	40,69	b_T	61,57
K_T	0,851	K_T	1,8	K_T	0,087	K_T	0,142
R^2	0,93	R^2	0,86	R^2	0,89	R^2	0,82

Tabla 8. Resultados obtenidos para el ajuste no lineal de las isothermas y los parámetros de adsorción obtenidos para los tres modelos en estudio.

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	CLMAX	KL	SRC	n	KF	SRC	f	KT	SRC
Filtracarb (ug/g)	43356,74	0,011	5,3x10⁷	2,993	3879,56	3,01x10 ⁸	1x10 ⁻⁴	0,159	9,12x10 ⁷
Asbury (ug/g)	43975,933	0,002	13235,44	0,908	91,405	12331,2	3x10 ⁻⁴	0,032	13782,49
G-TOP-D1 (ug/g)	297,54	0,002	9008,16	2,230	9,342	8901,82	0,008	0,005	9681,58
UF4 (ug/g)	365,105	0,003	8820,29	2,330	13,840	14276,03	0,011	0,021	9036,43

La representación gráfica junto al análisis de error da como resultado los modelos que más se han ajustado a los datos experimentales. En la tabla 7 se muestran los resultados del ajuste lineal realizado a las cuatro isothermas obtenidas de forma experimental. En esta tabla se han recogido sólo los modelos matemáticos que proporcionan un ajuste coherente y fiable de las isothermas en estudio, siendo el modelo de Temkin el que mejor ajuste lineal ha proporcionado para los cuatro materiales. Los demás modelos presentan valores que no concuerdan con lo esperado, como valores de concentraciones negativos o coeficientes de correlación muy bajos o negativos.

Como puede observarse, en el caso del carbón activo *Filtracarb* el valor del coeficiente de correlación en el ajuste lineal se eleva hasta 0,93 mientras que en los materiales grafiticos este valor permanece en torno a 0,85 - 0,89 en todos los casos, por lo que este modelo proporciona un mejor ajuste para la isoterma del carbón activo.

En el caso del ajuste no lineal expuesto en la tabla 8, la discriminación de los modelos se ha llevado a cabo a partir del cálculo del SRC. Se observa que los modelos que presentan un mejor ajuste no lineal para los materiales han cambiado de forma considerable, ya que ninguno de ellos ajusta de forma óptima con el modelo de Temkin, en comparación con el ajuste lineal.

El modelo que más se ha ajustado a los valores experimentales del carbón activo *Filtracarb* ha sido el de Langmuir, con un valor de SRC de $5,3 \times 10^7$. Los modelos de Freundlich y de Temkin subestiman los valores a concentraciones medias y los sobrestiman a concentraciones más altas, por lo que presentan más desviaciones con la isoterma experimental. Cabe destacar que los valores de SRC obtenidos para el carbón activo son considerablemente mayores que en los grafitos, debido a que el carbón activo puede adsorber una mayor cantidad de adsorbato y al presentar los resultados en μg este valor se incrementa en comparación con ellos.

Para el grafito *Asbury* el modelo que ha proporcionado mejor ajuste ha sido el de Freundlich, con un SRC de 12331,2. Este modelo también ha ajustado mejor en el grafito *G-TOP-D1*, con un SRC de 8901,82. En cambio, el grafito *UF4* ha presentado un mejor ajuste en el modelo de Langmuir, al igual que el carbón activo. El valor de SRC es 8820,29 y cabe mencionar que es muy próximo al modelo de Temkin. El modelo de Temkin estima unos valores mayores a concentraciones bajas, en el gráfico puede observarse que el modelo de Langmuir ajusta mejor la parte baja de la isoterma de adsorción.

A partir de estos resultados puede determinarse que el modelo de Langmuir ha realizado un buen ajuste no lineal para las isotermas de *Filtracarb* y *UF4*, mientras que el modelo de Freundlich ha ajustado mejor en los grafitos *Asbury* y *G-TOP-D1*. El modelo de Temkin es el que mayor correlación ha presentado para el ajuste lineal, pero el que mayor error ha presentado en el ajuste no lineal de los datos con respecto a los experimentales.

Se esperaría que los grafitos estudiados que proceden del mismo material (*G-TOP-D1* y *UF4*) fuesen representados por el mismo modelo en el ajuste lineal, aunque en este caso *G-TOP-D1* obtiene valores muy similares tanto para Freundlich como para Langmuir, por lo que puede que sea este último el que represente mejor el equilibrio.

4.3 Cinética de adsorción

A continuación se exponen los datos experimentales obtenidos en los ensayos de cinética correspondientes a cada material adsorbente, en los que se ha representado la concentración de lindano en el sólido, expresado en g lindano/g adsorbente, en función del tiempo.

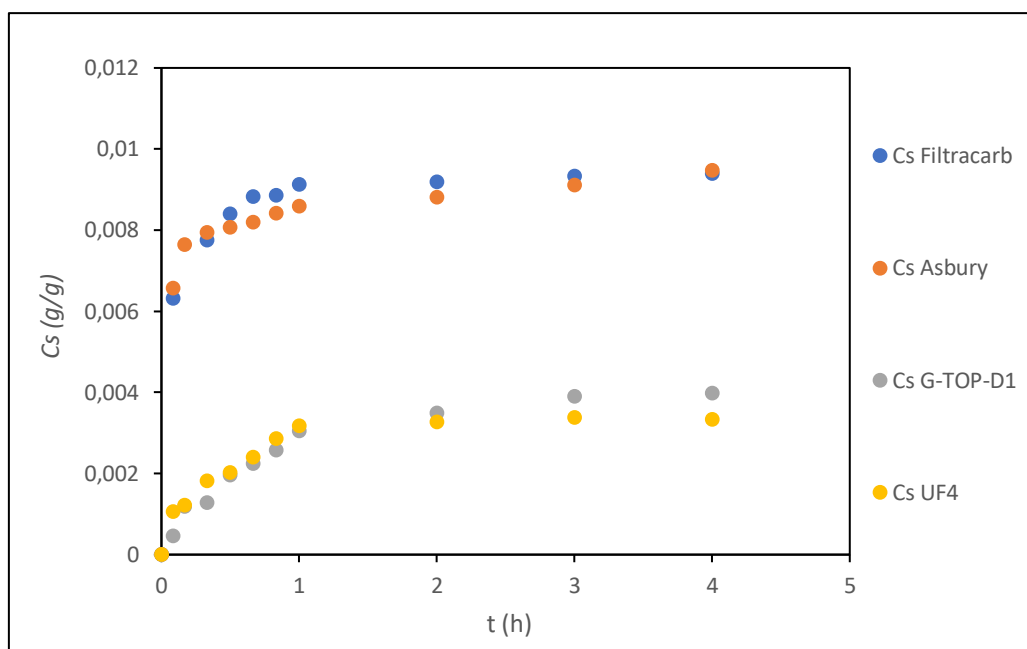


Figura 79. Concentración de lindano en el sólido de los 4 materiales carbonosos en función del tiempo.

Como se observa en el gráfico, las concentraciones de lindano adsorbidas en el carbón activo *Filtracarb* y en el grafito *Asbury*, expresadas en g de lindano/g de adsorbente es muy similar. Para ambos materiales, el proceso de adsorción ocurre muy rápido, describiendo una pendiente más inclinada que la que presentan los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*. Además, se corroboran los resultados obtenidos en la caracterización de los mismos, ya que se presenta el mismo orden de capacidad de adsorción en función de las características estructurales y texturales estudiadas.

En general, los cuatro materiales llegan al equilibrio de adsorción a $t=1h$ y se presentan dos patrones claros. En el caso de *Filtracarb* y *Asbury*, los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio llegan a 0,009 g/g y 0,008 g/g respectivamente. El carbón activo alcanza el equilibrio antes que el grafito, y el último punto tomado a las 4 horas es muy similar para ambos materiales. Estos resultados son interesantes ya el grafito *Asbury* podría ser un buen adsorbente del lindano, como es el caso del carbón activo.

La concentración de lindano en el sólido en equilibrio también ha presentado valores muy próximos para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4*, como era de esperar a raíz de los resultados

anteriores. Algunos puntos llegan a superponerse y se observa que el equilibrio se alcanza en ambos a valores de C_L^s próximos a 0,003 g/g, aunque el grafito *G-TOP-D1* presenta una tendencia ascendente en los últimos puntos. Estos grafitos alcanzan el equilibrio de adsorción de forma más progresiva y puede decirse que se trata del mismo material, debido a la ineficiencia en el tratamiento previo de exfoliación del grafito *UF4*.

A continuación se presenta el ajuste obtenido para cada ensayo experimental en base a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden ($n=1$ y $n=2$ respectivamente), a partir de las ecuaciones 24 y 25 de este informe.

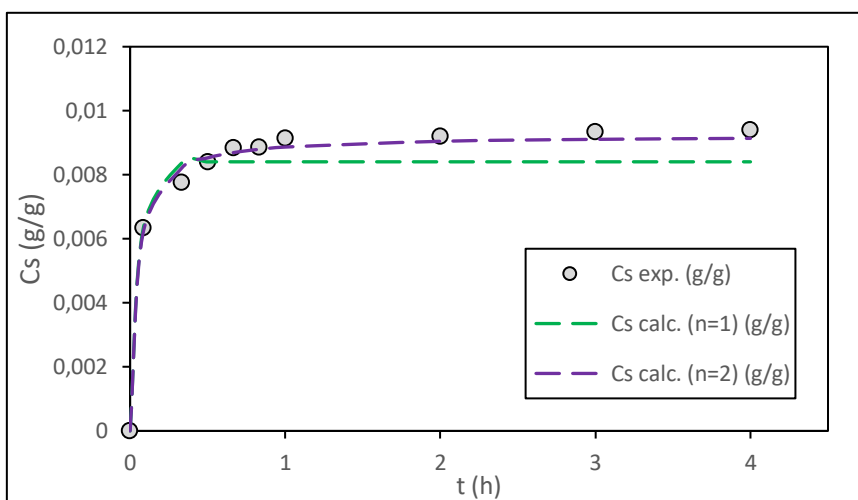


Gráfico 82. Ajuste no lineal de la curva cinética de adsorción del carbón activo Filtracarb para los dos modelos.

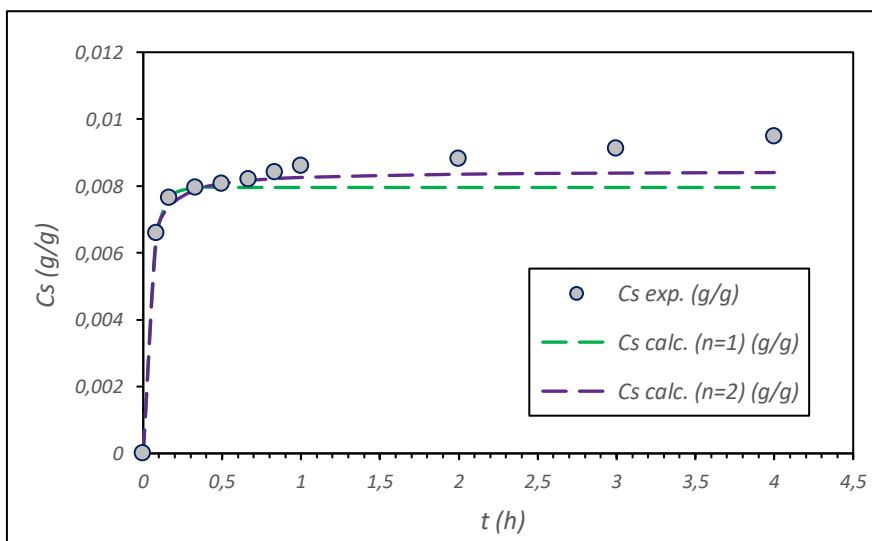


Gráfico 81.. Ajuste no lineal de la curva cinética de adsorción del grafito Asbury para los dos modelos.

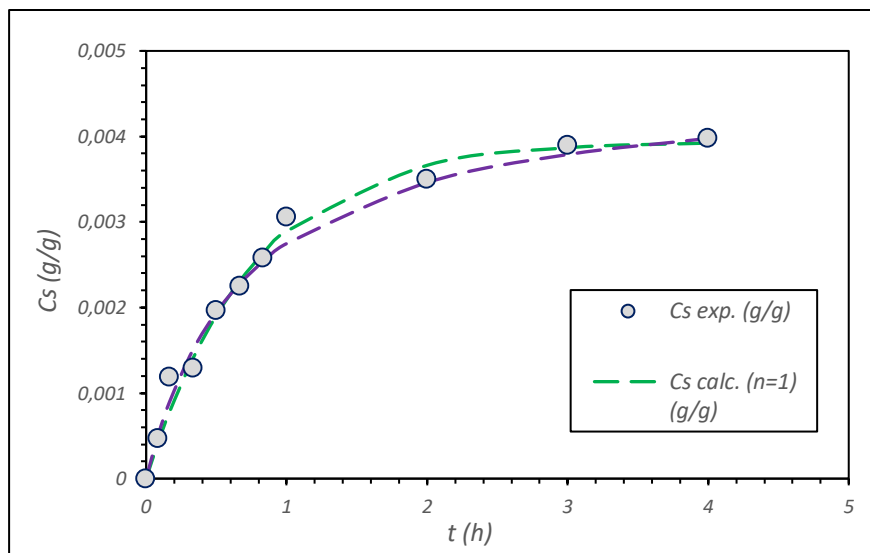


Gráfico 82.. Ajuste no lineal de la curva cinética de adsorción del grafito G-TOP-D1 para los dos modelos.

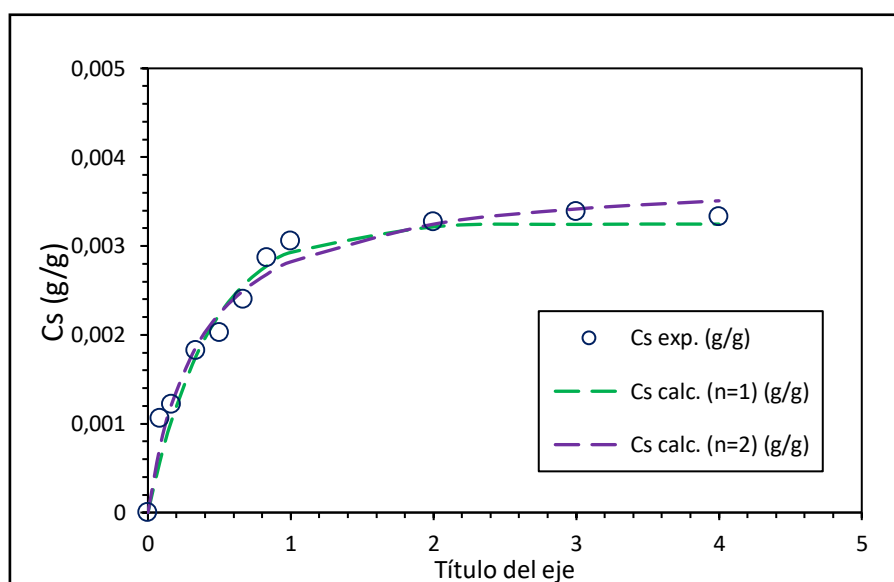


Figura 83. Ajuste no lineal de la curva cinética de adsorción del grafito UF4 para los dos modelos.

Tabla 10. Resultados de los parámetros cinéticos de adsorción de los cuatro materiales adsorbentes para el ajuste no lineal según los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

	Modelo de pseudo primer orden (n=1)			Modelo de pseudo segundo orden (n=2)		
	$C_{L,eq}^s$	$(K_L^s \cdot a)$	$SRC_{(n=1)}$	$C_{L,eq}^s$	$(K_L^s \cdot a)$	$SRC_{(n=2)}$
Filtracarb	0,0084	16,513	$1,282 \times 10^{-6}$	0,0092	2617,142	$3,385 \times 10^{-7}$
Asbury	0,0079	19,459	$3,161 \times 10^{-7}$	0,0084	4988,428	$1,035 \times 10^{-7}$
G-TOP-D1	0,0039	1,323	$1,896 \times 10^{-7}$	0,0047	305,117	$1,323 \times 10^{-7}$
UF4	0,0032	2,319	$3,533 \times 10^{-7}$	0,0038	740,426	$2,015 \times 10^{-7}$

Como se observa en los resultados anteriores, los cuatro materiales han descrito un proceso de adsorción que se puede ajustar mejor a un modelo cinético de segundo orden (n=2). Tanto los gráficos como los valores obtenidos de SRC indican que los datos experimentales se ajustan mejor en todos los casos a dicho modelo. La cinética de primer orden (n=1) presenta sobre y subestimaciones de los valores, lo que ha provocado una desviación mayor de los resultados calculados con los experimentales, por lo que este modelo queda descartado para el estudio de estos materiales.

Que un proceso de adsorción presente una cinética de segundo orden indica que la acumulación del adsorbato tiene lugar debido a interacciones químicas (Ho y Mckay, 2000), por tanto, el mecanismo que controla la velocidad de adsorción es la reacción química entre adsorbato y adsorbente, y no la transferencia de masa. Aunque, como se ha explicado, existe otro tipo de adsorción que establece enlaces específicos con las moléculas de adsorbato, sin llegar a intercambiar electrones ni a cambiar la identidad de la molécula. Este tipo de adsorción también queda descrita en el modelo cinético de segundo orden como un punto intermedio entre la fisiosorción y la quimiosorción, y es el caso de los materiales estudiados.

Por ello, se toman valores de los parámetros de $C_{S,eq}^l$ y $K_S^l \cdot a$ obtenidos para el modelo de pseudo segundo orden en los cuatro materiales adsorbentes. Los resultados de la concentración en el equilibrio concuerdan con los esperados, y cabe destacar la velocidad del proceso en el caso de *Filtracarb* y *Asbury*, en comparación con los otros dos grafitos. El carbón activo ha presentado mayor capacidad de adsorción, debido a sus características estructurales y a la

presencia de grupos funcionales afines al lindano que favorecen el proceso de adsorción. El grafito *Asbury* presenta una concentración en el equilibrio próxima a la del carbón activo (0,0084 g/g y 0,0092 g/g respectivamente), lo que denota la elevada capacidad de adsorción que presenta el grafito. Además, la velocidad del proceso es mayor en *Asbury* que en *Filtracarb*, lo que favorece la adsorción de un mayor número de moléculas a la superficie del grafito.

Los resultados del modelo para los grafitos *G-TOP-D1* y *UF4* muestran valores muy similares entre sí. Como ocurre con *Filtracarb* y *Asbury*, la concentración en el equilibrio es mayor para *G-TOP-D1*, y la velocidad es mayor para *UF4*. En este caso, los parámetros del modelo determinan que la exfoliación previa ha conseguido aumentar la concentración en el equilibrio para el grafito, aunque no de forma muy significativa.

5. Conclusiones

- La estructura y disposición de los átomos de carbono en el sólido adsorbente está directamente relacionada con la capacidad de adsorción de los materiales, ya que estos factores influyen en las características de la red de poros que conforman la superficie específica del sólido.
- El seguimiento y control de la temperatura de forma constante reduciría las desviaciones de los resultados experimentales con los teóricos, ya que se trata de un factor muy importante en el estudio de las isothermas de adsorción. Además, estudiar las isothermas de adsorción de los materiales a distintas temperaturas proporcionaría más información acerca de los parámetros termodinámicos y de adsorción.
- Convendría analizar el tratamiento de exfoliación previa realizado al grafito *UF4*, ya que tanto las técnicas de caracterización como las isothermas y curvas cinéticas obtenidas no muestran diferencias significativas en la capacidad de adsorción de ambos materiales grafiticos.
- Las técnicas de caracterización realizadas a los materiales carbonosos han permitido conocer información detallada acerca de las diferentes superficies porosas que presentan, lo que ha permitido corroborar los datos obtenidos de forma experimental.
- Los resultados de los parámetros cinéticos y de equilibrio del grafito *Asbury* muestran que este material puede ser un adsorbente óptimo a la hora de eliminar lindano del medio acuoso. La capacidad de adsorción y la concentración en el equilibrio son menores que para el carbón activo, ya que este es un adsorbente más eficiente, pero teniendo en cuenta su estructura estable los resultados son favorables.
- El modelo de Langmuir proporciona un ajuste óptimo de la isoterma del carbón activo *Filtracarb*, lo que determina que la adsorción se ve favorecida a concentraciones bajas de lindano en el líquido. El modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta a los grafitos *Asbury* y *G-TOP-D1*. El modelo de Temkin no ha proporcionado un buen ajuste para ninguno de los materiales carbonosos.
- Las curvas cinéticas obtenidas para los cuatro materiales carbonosos han presentado un mejor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden, lo que implica que las fuerzas que impulsan el proceso de adsorción provienen de la reacción específica del lindano con los elementos estructurales de los adsorbentes.

6. Bibliografía

- Aguilar, G., Díaz, L. (2000) *Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno*. Revista de la Sociedad Química de México, vol.44 nº 4, México.
- Álvarez, M. A., Carrasco, F., Maldonado, F. J. (2014) *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón*. Universidad Internacional de Andalucía.
- Anguiano, G. A. (2008) *Desarrollo de Biomarcadores de exposición al plaguicida organoclorado lindano en el ostión del pacífico (Crassostre gigas, THUNBERG 1795)*. Centro de investigaciones biológicas del noroeste, S.C. La Paz.
- Aparicio, J. D. (2018) *Biorremediación de suelos contaminados con Cr(VI) y lindano por actinobacterias*. Tesis doctoral. Universidad nacional de Tucuman.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR. (2011) Atlanta, USA.
- Badía, J. D. (2007) *Caracterización termogravimétrica de las operaciones de reprocesado de poli(tereftalato de etileno) (PET)*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Bañón, H. (2011) *Diseño de un Sistema de adsorción en carbon activado para la eliminación de cromo hexavalente en disolución*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Brubaker, W. Wayne (1998) *OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans*. School of public and Environmental Affairs of Chemistry, Indiana University. Bloomington, Indiana.
- Cabal, A. (2009) *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: Evaluación del proceso de adsorción*. Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad de Oviedo.
- Caicedo, P. et al.,. (2011) *Determination of lindane leachability in soil-biosolid systems and its bioavailability in wheat plants*.
- Campoy, C. (2001) *Analysis of organochlorine pesticides in human milk: preliminary results*. Early Human Development S183-S190.
- Carballo, S. (2002) *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia.

- Carriazo, J. G. (2010) *Propiedades adsorptivas del carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo*. Universidad Nacional Autónoma de México, ISSN 1870-8404.
- Ceja, A., & Arizaga, C. (2010). Utilidad de la difracción de los rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3(2), 62–72.
- Confederación Hidrográfica del Ebro, CHE, (2018). *Informe sobre el control de sustancias peligrosas de la cuenca del Ebro*.
- Cortés, J. et al., (2008). *Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales*. *Revista Colombiana de Química*, 37, pp. 55-65.
- Coulson, J. M., y Richardson, J. F. (2002). *Chemical engineering*. (J. F. Richardson & J. H. Harker, Eds.), *Chemical Engineering* (5th ed., Vol. 2. Particl). Oxford (UK): Butterworth-Heinemann.
- Croplife, (2006). *Information submitted by International on behalf of Chemtura*. Anexo E, información. Convenio de Estocolmo.
- Das, Nilanjana. (2012). *Remediation of lindane from environment – an overview*. *International Journal of Advanced Biological Research*. School of Biosciences and Technology, VIT University. Tamil Nadu. India.
- de Santiago, L. M. (1985). *Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbon activo: determinación de los coeficientes de diffusion interna*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid.
- del Corro, Elena. (2011). *Respuesta mecánica del grafito bajo condiciones extremas*. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas.
- Digangi, J. (2007). *Guía rápida sobre candidatos a la lista de COPs del Convenio de Estocolmo*. International POPs Elimination Network (IPEN).
- Dorsey, A., Wilson, J., Ashizawa, A. (2005). *Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane*. U.S Department of health and human services, Agency of Toxic Substances and Disease Registry.
- Elika. S. (2012). Fundación Vasca Para la Seguridad Agroalimentaria, *Sustancias indeseables en alimentación animal*. EU Pesticides Database.
- Environmental Protection Agency (EPA), (2006). *Pesticide News Story: Remaining Lindane Registrations Cancelled*. USA.

- Ferrari, A.C. (2007). *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Sol. Stat. Commun., 143, 47-57.
- Figueredo, J.L. et al., (1999). *Modification of the Surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 37, pp 1379-1389.
- Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz*. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 14(26), 105–120.
- Forster, M. (2015). *The production of Lindane by Ugué Kuhlmann Huningue (France) and the consequences for the city of Basel (Switzerland)*.
- Freundlich, H. M. . (1926). *New conception in colloidal chemistry, colloid and capillary chemistry*. Methuen, 45(44).
- Galán del Álamo, J. (2013). *Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*. Universidad Complutense de Madrid.
- Gallego, J. (2014) *Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales*. Universidad de Oviedo.
- García N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales*”. Tesis doctoral. Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Oviedo.
- Garrido, S. (2015) *Lindano en Aragón: Contaminación ambiental y peligro sanitario*. Facultad de Medicina, Universidad de Zaragoza.
- Hiemenz, P. C. (1986). *Principles of Colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker Inc. USA, 1986
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999) *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, Vol. 34, Issue 5, pp. 451-465.
- Jit, S. et al., (2011). *Evaluation of hexachlorocyclohexane contamination from the last lindane production plant operating in India*. Environmental Science Pollution Research 18.
- Langmuir, I. (1916). *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I, solids*. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221-95.
- Marín, A. J., (2011). *Estudio de adsorción de Boro con Amberlite IRA 743*. Proyecto final de carrera, Universidad politécnica de Cataluña.

- Marquina, J. et al., (2007). *Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos*.
- Naik, A. (2012) *Fundamentos del microscopio Electrónico y su aplicación en la investigación textil*.
- OMS, Organización Mundial de la Salud, (1991). *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification*.
- Gobierno de Aragón (2016). *Plan Estratégico de lucha integral contra la contaminación por Lindano y otros isómeros del HCH en Aragón*.
- Podkoscienly, P., Nieszporek, K. (2007). *Heterogeneity of activated carbons in adsorption of phenols from aqueous solutions. Comparision of experimental isotherm data and simulation predictions*. Applied Surface Science, 253, 3563-3570.
- Rouquerol et al., (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. ISBN 978-0-12-598920-6, Elsevier Ltd.
- Sang, S. et al., (1999). *Lindane: a review of toxicity and environmental fate*. WWF of Canada.
- SARGA, Gobierno de Aragón (2017). *Informe sobre las actuaciones encaminadas a determinar el estado ecológico de los cauces en la cuenca del río Gállego (Baillín-Sabiñánigo)*. Programa Operativo Fondo Europeo de Desarrollo Regional de Aragón. Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de Aragón.
- Stoplindano, (2014). *Programa Operativo Europeo de Desarrollo Regional de Aragón 2014-2020*. Gobierno de Aragón. stoplindano.es
- Tagiri, M. (1991). *A measurement of the graphitizing-degree by the X-Ray powder diffractometer*. Department of Earth Sciences, Ibaraky University. Japón.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. (1940). *Recent modifications to Langmuir isotherms*. Acta Physiochim. URSS, 12, 217–222.
- Vega, M., et al., (2016). *El lindano (Contaminante Orgánico Persistente) en la UE*. Dirección General de Políticas Interiores. Parlamento Europeo.
- Vijgen, J. (2006). *The legacy of lindane HCH Isomer Production*. International HCH & Pesticides Association.
- Vijgen, J. (2010). *Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs - a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers*. Environmental Science and Pollution Research.

- Waliszewski, S. M., et al., (2000). *Tendencia de 1988 a 1998 de los niveles de plaguicidas organoclorados persistentes en tejido adiposo humano en Veracruz, México*. Instituto de Medicina Forense, Universidad Veracruzana. México.
- Weber, W. J. , Smith E. H. (1986). *Activated carbon adsorption: The State of the art*. Environmental Engineering Program, Univerdity of Michigan Ann Arbor, MI 48109 USA.
- WHO, World Health Organization & International Programme on Chemical Safety (1991). *Lindane*.
- Worch, (2012). Eckhard. *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes and modeling*. Firt edition, de Gruyter. Germany.
- Zoeteman, B. C. J. et al.,. (1980). *Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands*. Chemosphere 9:231-249.

de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa. En este caso la isoterma de desorción se superpone exactamente con la de adsorción, por lo que es un proceso totalmente reversible. La de tipo IIb es característica de agregados no rígidos, como cementos o pigmentos. La recta de desorción es diferente a la de adsorción, formando un ciclo de histéresis a presiones relativas altas y aparece un bucle de tipo H debido generalmente a condensación interparticular (Gallego, J. 2014)

Tipo III: Se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y una mayor afinidad entre las moléculas de adsorbato. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.

Tipo IVa: Es característica de sólidos mesoporosos ya que presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos. A presiones relativas bajas es similar a la isoterma de tipo IIa (monocapa), y a presiones medias comienza la condensación capilar. La de tipo IVb no presenta el ciclo de histéresis, mostrando un único escalón en la adsorción y en la desorción. Es característica de sólidos mesoporosos con una estructura química ordenada.

Tipo V: Se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta adsorción débil al principio seguida de un ciclo de histéresis, que marca la condensación capilar. Se da cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente, característica de adsorción de vapor de agua en carbones activos, en vidrios, etc.

Tipo VI: Representa la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies no porosas y muy homogéneas. Cada capa empieza a formarse cuando la anterior está prácticamente completa. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un rango de presiones, y cada escalón corresponde al llenado de una capa. No es muy frecuente.

ANEXO II Espectro Raman característico de una muestra de grafito

Tabla 11. Interpretación del espectro Raman de una muestra de grafito sometido a condiciones de estrés (del Corro, E., 2011).

Referencia [1] 488.0 nm	Referencia [2] 514.5 nm	Referencias [3-5]
810*		855 $\text{oTO } \Gamma_q = 0$
		1000 $\text{iTA } \text{K}_q = 0$
1083*	1083* T	
	1349* D_1	
1357* D	1368* D_2	1350 $\text{LO } \text{K}_q = 2k$
		1450 $\text{iTO } \text{K}_q = 2k$
1580 G	1582 G	1580 $\text{iTO/LO } \Gamma_q = 0$
1621* D'	1620* D'	1620 $\text{LO } \Gamma_q = 2k$
1754		
1915*		
2050		2000 $\text{iTO+LA } \Gamma_q = 2k$
2180 810+D		2250 $\text{iTO+LA } \text{K}_q = 2k$
	2440 T+ D_1	LO+iTA $\text{K}_q = 2k$
2434 1083+D	2458 T+ D_2	2445 iTO+LA [6]
	2687 2D_1	
2736 2D	2726 2D_2	2700 $2\text{iTO } \text{K}_q = 2k$
2950* D+G	2959* D+G	
3170 2G		
3248 $2\text{D}'$	3248 $2\text{D}'$	3240 $2\text{LO } \Gamma_q = 2k$

ANEXO III. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de *Filtracarb*

Tabla 12. Resultados experimentales y calculados de la isoterma de adsorción del carbón activo *Filtracarb*.

Exp.	M_0	M_f	M_s	C_0	C_f	m_{ads}	C_s	T_0	T_f	% $_{ads}$
C1	49,405	0,211	49,194	494,048	2,107	0,900	54,654	19	20	99,574
C2	378,729	0,739	377,990	3787,287	7,390	0,901	419,662	19	19	99,805
C3	21,528	0,076	21,452	215,282	0,760	0,048	450,676	20	19	99,647
C4	17,482	0,189	17,294	174,821	1,885	0,013	1320,116	18	18	98,922
C5	291,696	3,857	287,839	2916,963	38,569	0,012	24601,665	17	19	98,678
C6	40,741	0,258	40,482	407,408	2,585	0,010	3892,527	18	18	99,366
C7	1044,852	218,997	825,855	10448,518	2189,968	0,012	69987,713	17	20	79,040
C8	272,085	43,539	228,545	2720,848	435,393	0,006	38736,524	20	21	83,998
C9	109,786	1,782	108,004	1097,863	17,820	0,011	10000,401	19	20	98,377
C10	172,677	20,296	152,381	1726,773	202,963	0,006	27210,905	18	20	88,246
C11	141,240	10,873	130,367	1412,401	108,730	0,010	12907,627	17	20	92,302
C12	512,704	103,836	408,867	5127,038	1038,364	0,010	40481,918	18	21	79,747
C13	11,252	0,042	11,210	112,522	0,418	0,902	12,435	19	18	99,628
C14	76,946	0,120	76,826	769,462	1,204	0,901	85,229	21	19	99,844
C15	10,436	0,036	10,400	104,358	0,356	0,900	11,555	20	20	99,659
C16	483,868	99,941	383,927	4838,680	999,406	0,010	38392,741	20	21	79,345

T0: Temperatura inicial (°C)

Mads: Masa de adsorbente añadido (g)

Tf: Temperatura final (°C)

C0: Concentración inicial de lindano en agua (µg/L)

M0: Masa inicial de lindano en agua (µg)

Cf: Concentración final de lindano en agua (µg/L)

Mf: Masa final de lindano en agua (µg)

Cs: Concentración de lindano en el sólido (µg/L)

Ms: Masa de lindano en el sólido (µg)

%ads: % de adsorción

Tabla 13. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del carbón activo Filtracarb para los tres modelos

$C_{S \text{ exp.}}$	$C_{S \text{ Langmuir}}$	Error_L^2	$C_{S \text{ Freundlich}}$	Error_F^2	$C_{S \text{ Temkin}}$	Error_T^2
0,012	0,167	0,024	2,746	7,478	0,352	0,116
0,012	0,197	0,034	2,899	8,334	0,412	0,160
0,451	0,356	0,009	3,540	9,541	0,735	0,081
0,085	0,562	0,227	4,127	16,339	1,136	1,104
1,320	0,874	0,199	4,795	12,074	1,717	0,157
0,055	0,974	0,845	4,976	24,222	1,897	3,395
3,893	1,189	7,309	5,328	2,060	2,273	2,622
0,420	3,237	7,938	7,568	51,093	5,334	24,152
10,000	7,074	8,564	10,155	0,024	9,595	0,164
14,602	12,903	2,885	13,143	2,128	14,476	0,016
22,908	23,749	0,708	18,581	18,722	22,111	0,635
27,211	30,235	9,145	22,889	18,682	27,037	0,030
38,737	36,350	5,694	29,536	84,646	33,224	30,390
38,393	40,375	3,927	38,986	0,352	40,063	2,789
40,482	40,504	0,001	39,487	0,989	40,379	0,011
43,988	42,342	2,709	50,667	44,615	46,566	6,645
		$\text{SRC}_{\text{Langmuir}} : 50,218$			$\text{SRC}_{\text{Freundlich}} : 301,299$	$\text{SRC}_{\text{Temkin}} : 72,467$

$C_{S \text{ exp.}}$: Concentración de lindano en el sólido en equilibrio obtenida experimentalmente (mg/L)

$C_{S \text{ Langmuir}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Langmuir ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Freundlich}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Freundlich ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Temkin}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Temkin ($\mu\text{g/L}$)

SRC (L, F, T): Suma de Errores al Cuadrado de cada modelo.

ANEXO IV. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de *Asbury*

Tabla 14. Resultados obtenidos experimentalmente para la isoterma de adsorción del grafito *Asbury*.

<i>Exp.</i>	M_0	M_f	M_s	C_0	C_f	m_{ads}	C_s	T_0	T_f	$\%_{ads}$
A1	50,13	0,112	50,018	501,3	1,12	0,9005	55,544	21,8	22,4	99,776
A2	328,592	0,381	328,211	3285,92	3,81	0,9002	364,597	21,8	22,6	99,884
A3	7,289	0,043	7,246	72,89	0,43	0,9006	8,046	20,2	21	99,410
A4	58,253	0,14	58,113	582,53	1,4	0,9018	64,441	20,5	22,1	99,759
A5	102,189	0,142	102,047	1021,89	1,42	0,9002	113,360	21,4	22,3	99,861
A6	151,815	0,219	151,596	1518,15	2,19	0,5008	302,707	21,6	21,9	99,855
A7	200,348	0,227	200,121	2003,48	2,27	0,9005	222,233	21,7	22,9	99,886
A8	284,543	0,295	284,248	2845,43	2,95	0,9003	315,725	21,9	19,6	99,896

T0: Temperatura inicial (°C)

Mads: Masa de adsorbente añadido (g)

Tf: Temperatura final (°C)

C0: Concentración inicial de lindano en agua (µg/L)

M0: Masa inicial de lindano en agua (µg)

Cf: Concentración final de lindano en agua (µg/L)

Mf: Masa final de lindano en agua (µg)

Cs: Concentración de lindano en el sólido (µg/L)

Ms: Masa de lindano en el sólido (µg)

%ads: % de adsorción

Tabla 15. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito Asbury según los tres modelos

$C_{S \text{ exp.}}$	$C_{S \text{ Langmuir}}$	Error_L^2	$C_{S \text{ Freundlich}}$	Error_F^2	$C_{S \text{ Temkin}}$	Error_T^2
8,046	42,547	1190,324	36,090	786,469	43,309	1243,531
55,545	110,648	3036,356	103,553	2304,815	111,594	3141,498
113,360	140,191	719,892	134,479	445,984	140,830	754,595
302,707	223,682	2,098	216,686	7399,755	214,660	7752,362
222,233	215,837	7546,475	225,417	10,139	222,233	0,000
315,726	290,245	649,261	300,807	222,579	285,884	890,511
364,598	374,139	91,038	398,678	1161,461	364,598	0,000
	$\text{SRC}_{\text{Langmuir}}$	13235,45	$\text{SRC}_{\text{Freundlich}}$	12331,21	$\text{SRC}_{\text{Temkin}}$	13782,49

$C_{S \text{ exp.}}$: Concentración de lindano en el sólido en equilibrio obtenida experimentalmente ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Langmuir}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Langmuir ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Freundlich}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Freundlich ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Temkin}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Temkin ($\mu\text{g/L}$)

SRC (L, F, T): Suma de Errores al Cuadrado de cada modelo.

ANEXO V. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de G-TOP-D1

Tabla 16. Resultados obtenidos experimentalmente para la isoterma de adsorción del grafito G-TOP-D1.

Exp.	M_0	M_f	M_s	C_0	C_f	m_{ads}	C_s	$\%_{ads}$	T_0	T_f
G-1	347,004	137,704	209,300	3470,039	1377,042	0,902	232,168	60,316	19,6	20
G-2	56,741	9,884	46,858	567,413	98,835	0,901	52,012	82,581	19	18,5
G-3	93,427	5,193	88,234	934,270	51,925	0,900	97,995	94,442	18,3	19
G-4	3,104	0,189	2,915	31,045	1,894	1,002	2,910	93,900	20	19,5
G-5	6,345	1,164	5,182	63,454	11,636	0,905	5,723	81,662	18	18,5
G-6	7,229	1,024	6,205	72,292	10,243	0,901	6,891	85,832	19,5	19
G-7	103,251	23,404	79,847	1032,510	234,042	0,903	88,453	77,333	20	20
G-8	225,924	57,179	168,745	2259,236	571,789	0,773	218,355	74,691	18,8	19,3
G-9	168,305	31,088	137,217	1683,050	310,880	0,901	152,345	81,529	19,4	19
G-10	269,955	92,531	177,424	2699,550	925,310	0,901	196,963	65,724	20	19
G-11	199,336	56,038	143,298	1993,360	560,380	0,900	159,220	71,888	20	19,5
G-12	401,656	160,173	241,483	4016,560	1601,730	0,902	267,720	60,122	19	20
G-13	83,302	19,169	64,133	833,020	191,690	0,900	71,259	76,989	19,5	20

T0: Temperatura inicial (°C)

Mads: Masa de adsorbente añadido (g)

Tf: Temperatura final (°C)

C0: Concentración inicial de lindano en agua (µg/L)

M0: Masa inicial de lindano en agua (µg)

Cf: Concentración final de lindano en agua (µg/L)

Mf: Masa final de lindano en agua (µg)

Cs: Concentración de lindano en el sólido (µg/L)

Ms: Masa de lindano en el sólido (µg)

%ads: % de adsorción

Tabla 17. Ajuste no lineal de la isoterma de adsorción del grafito G-TOP-D1 para los tres modelos.

$C_{S \text{ exp.}}$	$C_{S \text{ Langmuir}}$	Error_L^2	$C_{S \text{ Freundlich}}$	Error_F^2	$C_{S \text{ Temkin}}$	Error_T^2
2,910	1,443	2,152	12,429	90,603	1,248	2,762
6,891	7,655	0,585	26,514	385,077	6,613	0,077
5,723	8,671	8,692	28,082	499,916	7,490	3,122
97,995	35,139	3950,881	54,907	1856,547	30,327	4578,979
52,012	60,436	70,953	73,277	452,201	52,411	0,159
71,259	98,431	738,327	98,620	748,637	86,930	245,598
88,453	111,993	554,120	107,855	376,415	99,905	131,134
152,345	132,400	397,787	122,497	890,897	120,386	1021,349
159,220	175,857	276,803	159,538	0,101	169,888	113,813
218,355	177,304	1685,148	160,987	3291,122	171,732	2173,726
196,963	219,221	495,427	214,578	310,304	234,524	1410,859
232,168	232,168	0,000	238,752	43,340	259,564	750,539
268,314	239,552	827,286	255,494	164,375	275,837	56,591
	$\text{SRC}_{\text{Langmuir}}$	9008,161	$\text{SRC}_{\text{Freundlich}}$	8901,821	$\text{SRC}_{\text{Temkin}}$	9681,578

$C_{S \text{ exp.}}$: Concentración de lindano en el sólido en equilibrio obtenida experimentalmente ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Langmuir}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Langmuir ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Freundlich}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Freundlich ($\mu\text{g/L}$)

$C_{S \text{ Temkin}}$: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Temkin ($\mu\text{g/L}$)

SRC (L, F, T): Suma de Errores al Cuadrado de cada modelo.

ANEXO VI. Datos obtenidos para la isoterma de adsorción de UF4.

Tabla 18. Resultados obtenidos experimentalmente y calculados para la isoterma de adsorción del grafito UF4

Exp.	M_0	M_f	M_s	C_0	C_f	m_{ads}	C_s	$\%_{ads}$	T_0	T_f
U-1	72,027	8,261	63,766	720,268	82,608	0,901	70,780	88,531	20	19,6
U-2	78,272	9,836	68,436	782,715	98,355	0,901	75,939	87,434	19,5	19,5
U-3	36,071	4,352	31,718	360,708	43,523	0,901	35,223	87,934	18,7	19
U-4	15,909	0,982	14,927	159,093	9,822	0,900	16,578	93,826	20	19,5
U-5	4,961	0,535	4,425	49,606	5,354	0,901	4,912	89,208	19	18,5
U-6	317,337	55,781	261,555	3173,367	557,813	0,902	290,069	82,422	18,5	19
U-7	267,179	79,865	187,314	2671,788	798,648	0,900	208,034	70,108	20	19,5
U-8	483,868	171,114	312,754	4838,680	1711,139	0,900	347,427	64,636	20	19
U-9	436,600	110,672	325,928	4366,000	1106,720	1,200	271,539	74,651	19,5	19
U-10	150,348	15,635	134,713	1503,478	156,350	0,900	149,631	89,601	20	20
U-11	252,630	45,088	207,542	2526,301	450,880	0,900	230,551	82,153	19	19,5
U-12	425,201	157,013	268,188	4252,014	1570,130	0,900	297,987	63,073	18,5	19,5

T0: Temperatura inicial (°C)

Mads: Masa de adsorbente añadido (g)

Tf: Temperatura final (°C)

C0: Concentración inicial de lindano en agua (µg/L)

M0: Masa inicial de lindano en agua (µg)

Cf: Concentración final de lindano en agua (µg/L)

Mf: Masa final de lindano en agua (µg)

Cs: Concentración de lindano en el sólido (µg/L)

Ms: Masa de lindano en el sólido (µg)

%ads: % de adsorción

Tabla 19. Ajuste no lineal de la isoterma del grafito UF4 según los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin

$C_{S \text{ exp.}}$	$C_{S \text{ Langmuir}}$	Error_L^2	$C_{S \text{ Freundlich}}$	Error_F^2	$C_{S \text{ Temkin}}$	Error_T^2
4,912	6,639	2,981	28,431	553,147	9,363	19,810
16,578	11,997	20,985	36,888	412,476	16,480	0,010
35,223	47,776	157,582	69,872	1200,527	57,060	476,848
70,780	81,145	107,419	91,985	449,648	88,433	311,613
75,939	92,686	280,482	99,137	538,135	98,469	507,631
149,631	128,155	461,204	120,951	822,520	127,884	472,920
230,551	222,470	65,310	190,537	1601,166	206,466	580,095
290,069	240,480	2459,131	208,756	6611,866	223,556	4423,968
208,034	268,073	3604,639	243,512	1258,647	253,007	2022,546
271,539	289,489	322,217	280,101	73,314	280,309	76,909
297,987	308,336	107,110	325,457	754,585	309,990	144,073
347,427	312,338	1231,233	337,691	94,792	317,340	905,264
	SRCLangmuir	8820,293	SRCFreundlich	14276,030	SRCTemkin	9036,423

Cs exp.: Concentración de lindano en el sólido en equilibrio obtenida experimentalmente ($\mu\text{g/L}$)

Cs Langmuir: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Langmuir ($\mu\text{g/L}$)

Cs Freundlich: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Freundlich ($\mu\text{g/L}$)

Cs Temkin: Concentración de lindano en el sólido calculada para el modelo de Temkin ($\mu\text{g/L}$)

SRC (L, F, T): Suma de Errores al Cuadrado de cada modelo.

ANEXO VI. Datos cinéticos obtenidos para *Filtracarb*

Tabla 20. Resultados obtenidos experimentalmente en el ensayo cinético del carbón activo *Filtracarb* (0,1g de adte añadido)

	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
C0	556,28										
Ct		198,96	232,43	112,78	73,15	45,07	40,11	17,71	9,23	2,05	1,93
V	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1
mt		0,1073	0,1022	0,0972	0,092	0,0869	0,0816	0,0767	0,0714	0,0653	0,059
qt	0	6327,19	5703,82	7756,68	8402,26	8824,12	8855,86	9128,31	9194,12	9336,18	9395,76
t	0	0,083	0,167	0,333	0,5	0,667	0,833	1	2	3	4
Filtro											
m0		3,1745	3,1797	3,1793	3,1881	3,2106	3,1996	3,1794	3,3155	3,1936	3,2315
mt		3,1796	3,1847	3,1845	3,1932	3,2159	3,2045	3,1847	3,3216	3,1999	3,2377
mads		0,0051	0,005	0,0052	0,0051	0,0053	0,0049	0,0053	0,0061	0,0063	0,0062

Tabla 21. Ajuste no lineal del carbón activo *Filtracarb* según los dos modelos cinéticos.

t (h)	qt exp.	qt calc. (1)	error^2	qt calc. (2)	error^2
0	0	0	0	0	0
0,083	6,327E-03	3,323E-03	9,028E-06	5,923E-03	1,635E-07
0,333	7,757E-03	7,582E-03	3,038E-08	8,200E-03	1,968E-07
0,5	8,402E-03	8,444E-03	1,780E-09	8,566E-03	2,693E-08
0,667	8,824E-03	8,788E-03	1,288E-09	8,762E-03	3,870E-09
0,833	8,856E-03	8,925E-03	4,824E-09	8,884E-03	7,677E-10
1	9,128E-03	8,980E-03	3,849E-08	8,967E-03	4,393E-08
2	9,194E-03	9,016E-03	5,281E-08	9,181E-03	4,210E-09
3	9,336E-03	9,016E-03	1,425E-07	9,255E-03	1,930E-08
4	9,396E-03	9,016E-03	1,968E-07	9,292E-03	2,814E-08

qt exp. : Capacidad de adsorción obtenida experimentalmente en el tiempo t (g/g)

qt calc. (1) y (2) : Capacidad de adsorción de pseudo primer y pseudo segundo orden (n=1 y n=2) (g/g)

SRC₁ y SRC₂: Suma de Errores al cuadrado de los dos modelos (Error² (1) y Error² (2))

ANEXO VII. Datos cinéticos obtenidos para *Asbury*

Tabla 22. Resultados obtenidos experimentalmente en el ensayo cinético del grafito *Asbury* (0,1g de adte añadido)

	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
C0	401,22										
Ct		47,05	24,09	9,68	7,92	6,44	3,39	2,87	1,52	1,39	1,37
V	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1
mt		0,1023	0,0888	0,0838	0,078	0,0723	0,0662	0,0603	0,0544	0,0483	0,0422
qt	0	6577,93	7644,52	7942,93	8067,69	8190,45	8413,32	8587,97	8816,91	9105,85	9475,11
t	0	0,083	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	1	2	3	4
Filtro											
m0		2,939	3,194	3,223	3,234	3,159	3,180	3,168	3,163	3,177	3,188
mt		2,953	3,199	3,229	3,239	3,165	3,186	3,174	3,169	3,183	3,194
mads		0,014	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Tabla 23. Ajuste no lineal de la curva cinética del grafito *Asbury* según los 2 modelos cinéticos.

t (h)	qt exp.	qt calc. (1)	Error ² (1)	qt calc. (2)	Error ² (2)
0	0	0	0	0	0
0,083	6,578E-03	6,383E-03	3,786E-08	6,578E-03	7,823E-19
0,167	7,645E-03	7,645E-03	6,979E-17	7,398E-03	6,100E-08
0,333	7,943E-03	7,943E-03	2,651E-18	7,889E-03	2,906E-09
0,5	8,068E-03	7,955E-03	1,279E-08	8,068E-03	8,715E-20
0,667	8,190E-03	7,955E-03	5,542E-08	8,160E-03	9,217E-10
0,833	8,413E-03	7,955E-03	2,100E-07	8,217E-03	3,872E-08
1	8,588E-03	7,955E-03	4,006E-07	8,255E-03	1,111E-07
2	8,817E-03	7,955E-03	7,428E-07	8,351E-03	2,167E-07
3	9,106E-03	7,955E-03	1,324E-06	8,384E-03	5,208E-07
4	9,475E-03	7,955E-03	2,311E-06	8,401E-03	1,155E-06
		SRC₁: 3,1608x10⁻⁷		SRC₂: 1,0354x10⁻⁷	

qt exp. : Capacidad de adsorción obtenida experimentalmente en el tiempo t (g/g)

qt calc. (1) y (2) : Capacidad de adsorción de pseudo primer y pseudo segundo orden (n=1 y n=2) (g/g)

SRC₁ y SRC₂: Suma de Errores al cuadrado de los dos modelos (Error² (1) y Error² (2))

ANEXO VIII. Datos cinéticos obtenidos para G-TOP-D1

Tabla 24. Resultados obtenidos experimentalmente en el ensayo cinético del grafito G-TOP-D1 (0,1g de adte añadido)

	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
C0	500,1		397,04	313,58	431,74	366,9					
Ct		475,02	436,78	431,74	397,04	383,06	366,9	343,58	396,25	382,04	391,41
V	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1
mt		0,1018	0,0963	0,0901	0,084	0,078	0,072	0,067	0,036	0,033	0,027
qt	0	468,09	1183,55	1289,81	1965,38	2247,88	2579,25	3055,19	3500,56	3899,87	3981,32
t	0	0,083	0,167	0,333	0,5	0,667	0,833	1	2	3	4
Filtro											
m0		3,1973	3,1628	3,1613	3,2081	3,2474	3,2355	3,216	3,2164	3,1541	3,0385
mt		3,2037	3,1683	3,1675	3,2142	3,2532	3,2412	3,247	3,2187	3,1601	3,0439
mads		0,0064	0,0055	0,0062	0,006	0,0058	0,0057	0,031	0,0023	0,006	0,0054

Tabla 25. Ajuste no lineal de la curva cinética del grafito G-TOP-D1 según los dos modelos.

t (h)	qt exp.	qt calc. (1)	Error^2 (1)	qt calc. (2)	Error^2 (2)
0	0	0	0	0	0
0,083	4,681E-04	4,115E-04	3,2063E-09	4,965E-04	8,0554E-10
0,167	1,184E-03	7,800E-04	1,6286E-07	8,976E-04	8,1763E-08
0,333	1,290E-03	1,406E-03	1,3423E-08	1,506E-03	4,6738E-08
0,5	1,965E-03	1,908E-03	3,3448E-09	1,946E-03	3,9288E-10
0,667	2,248E-03	2,310E-03	3,8755E-09	2,278E-03	9,0761E-10
0,833	2,579E-03	2,633E-03	2,897E-09	2,538E-03	1,6815E-09
1	3,055E-03	2,892E-03	2,6593E-08	2,747E-03	9,4683E-08
2	3,501E-03	3,663E-03	2,6252E-08	3,461E-03	1,5885E-09
3	3,900E-03	3,868E-03	1,0265E-09	3,789E-03	1,24E-08
4	3,981E-03	3,923E-03	3,4573E-09	3,977E-03	1,9676E-11

qt exp. : Capacidad de adsorción obtenida experimentalmente en el tiempo t (g/g)

qt calc. (1) y (2) : Capacidad de adsorción de pseudo primer y pseudo segundo orden (n=1 y n=2) (g/g)

SRC₁ y SRC₂: Suma de Errores al cuadrado de los dos modelos (Error² (1) y Error² (2))

ANEXO IX. Datos cinéticos obtenidos para UF4

Tabla 26. Resultados obtenidos experimentalmente en el ensayo cinético del grafito UF4 (0,1g de adte añadido).

	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
C0	503,93										
Ct		447,48	440,51	409,43	399,15	380,31	357,84	350,57	342,15	339,47	344,82
V	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1
m		0,101	0,0937	0,088	0,0828	0,077	0,071	0,065	0,059	0,053	0,048
qt	0	1061,93	1218,317	1825,568	2024,73	2398,835	2868,53	3053,12	3273,79	3387,75	3328,66
t	0	0,083	0,167	0,333	0,5	0,667	0,833	1	2	3	4
Filtro											
m0		3,2098	3,1986	3,138	3,1931	3,1569	3,2045	3,1865	3,187	3,1468	3,1934
mt		3,2171	3,2043	3,1432	3,1986	3,1629	3,2105	3,1925	3,1929	3,1524	3,1991
mads		0,0073	0,0057	0,0052	0,0055	0,006	0,006	0,006	0,0059	0,0056	0,0057

Tabla 27. Ajuste no lineal obtenido para la curva cinética del grafito UF4 según los dos modelos.

t (h)	qt exp.	qt calc. (1)	Error ² (1)	qt calc. (2)	Error ² (2)
0	0	0	0	0	0
0,083	1,062E-03	5,706E-04	2,414E-07	7,285E-04	1,1117E-07
0,167	1,218E-03	1,041E-03	3,1461E-08	1,224E-03	2,844E-11
0,333	1,826E-03	1,748E-03	5,9866E-09	1,854E-03	7,807E-10
0,5	2,025E-03	2,229E-03	4,1615E-08	2,237E-03	4,5229E-08
0,667	2,399E-03	2,555E-03	2,4458E-08	2,496E-03	9,4167E-09
0,833	2,869E-03	2,777E-03	8,3665E-09	2,682E-03	3,4883E-08
1	3,053E-03	2,928E-03	1,5707E-08	2,822E-03	5,3474E-08
2	3,274E-03	3,216E-03	3,3619E-09	3,246E-03	7,836E-10
3	3,388E-03	3,244E-03	2,0622E-08	3,417E-03	8,5029E-10
4	3,329E-03	3,247E-03	6,679E-09	3,509E-03	3,2673E-08

qt exp. : Capacidad de adsorción obtenida experimentalmente en el tiempo t (g/g)

qt calc. (1) y (2) : Capacidad de adsorción de pseudo primer y pseudo segundo orden (n=1 y n=2) (g/g)

SRC₁ y SRC₂: Suma de Errores al cuadrado de los dos modelos (Error² (1) y Error² (2))

ANEXO XI. Ficha técnica del grafito UF4



UF4 96/97

Physical and chemical data sheet

Specification:

Carbon content:	96 - 98 %
Ash:	2 - 4 %

Laserdiffraktion (Sympatec Helos):	d10	≤ 3 µm
	d50	5,5 - 7 µm
	d90	≤ 15 µm

Typical Values:

Carbon content:	99,5 %
Ash:	3,5 %

Laserdiffraktion (Sympatec Helos):	d10	2,6 µm
	d50	6 µm
	d90	11 µm

The details of this document are based on our current knowledge. They do not disengage the processor to have examinations and tests in personal responsibility. A legally binding assurance of certain material properties or suitability for a precise application cannot be derived from these details. Existing laws, regulations and trade mark rights have to be considered by the consignee of our products in personal responsibility.

29.08.2018

1 / 1



Graphit Kropfmühl GmbH
Langheinrichstraße 1
94051 Hauzenberg
GERMANY
Tel: +49 (0)8586 609-0
Fax: +49 (0)8586 609-114
info@gk-graphite.com
www.gk-graphite.com

